

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 970 684 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
12.01.2000 Bulletin 2000/02

(51) Int Cl.7: **A61K 7/13**

(21) Numéro de dépôt: **99401521.2**

(22) Date de dépôt: **18.06.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **09.07.1998 FR 9808835**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Lang, Gérard**  
**95390 Saint Prix (FR)**  
• **Cotteret, Jean**  
**78480 Verneuil/Seine (FR)**

(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent**  
**L'Oreal,**  
**DPI,**  
**6 rue Sincholle**  
**92585 Clichy Cédex (FR)**

(54) **Composition de teinture pour fibres kératiniques avec un colorant direct cationique et un polymère épaississant**

(57) L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe comprenant :- les polymères amphiphiles non-ioniques

comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse, - les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse, - les polymères amphiphiles cationiques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture la mettant en oeuvre.

**EP 0 970 684 A1**

## Description

[0001] L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et au moins un polymère épaississant particulier.

[0002] L'invention a également pour objets les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

[0003] Dans le domaine capillaire, on peut distinguer deux types de coloration.

[0004] Le premier est la coloration semi-permanente ou temporaire, ou coloration directe, qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification de couleur plus ou moins marquée résistant éventuellement à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs; ils peuvent être mis en oeuvre avec ou sans agent oxydant. En présence d'oxydant, le but est d'obtenir une coloration éclaircissante. La coloration éclaircissante est mise en oeuvre en appliquant sur les cheveux le mélange extemporané d'un colorant direct et d'un oxydant et permet notamment d'obtenir, par éclaircissement de la mélanine des cheveux, un effet avantageux tel qu'une couleur unie dans le cas des cheveux gris ou de faire ressortir la couleur dans le cas de cheveux naturellement pigmentés.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des colorants dits "d'oxydation" comprenant les précurseurs de coloration d'oxydation et les coupleurs. Les précurseurs de coloration d'oxydation, appelés couramment "bases d'oxydation", sont des composés initialement incolores ou faiblement colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants ajoutés au moment de l'emploi, en conduisant à la formation de composés colorés et colorants. La formation de ces composés colorés et colorants résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration appelés couramment "coupleurs" et généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation.

Pour varier les nuances obtenues avec lesdits colorants d'oxydation, ou les enrichir de reflets, il arrive qu'on leur ajoute des colorants directs.

[0005] Parmi les colorants directs cationiques disponibles dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques notamment humaines, on connaît déjà les composés dont la structure est développée dans le texte qui va suivre; néanmoins, ces colorants conduisent à des colorations qui présentent des caractéristiques encore insuffisantes sur le plan de la puissance, de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre, on dit alors que la coloration est trop sélective, et sur le plan de la tenacité, en terme de résistance aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux (lumière, intempéries, shampooings).

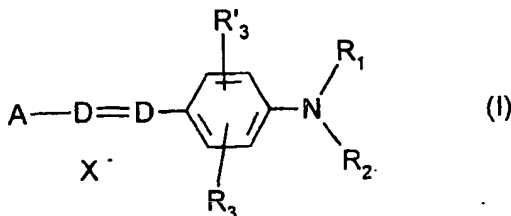
[0006] Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques capables de conduire à des colorations plus puissantes et néanmoins peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant au moins un polymère épaississant particulier à au moins un colorant direct cationique connu de l'art antérieur et de formules respectivement définies ci-après.

[0007] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0008] La présente invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins un colorant direct cationique dont la structure répond aux formules (I) à (IV) définies ci-après, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre (ii) au moins un polymère épaississant particulier.

(I) Le colorant direct cationique utilisable selon la présente invention est un composé choisi parmi ceux de formules (I), (II), (III), (III'), (IV) suivantes :

a) les composés de formule (I) suivante :



# EP 0 970 684 A1

dans laquelle :

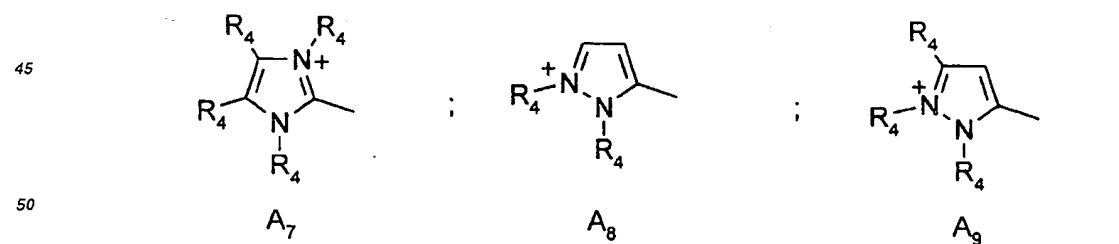
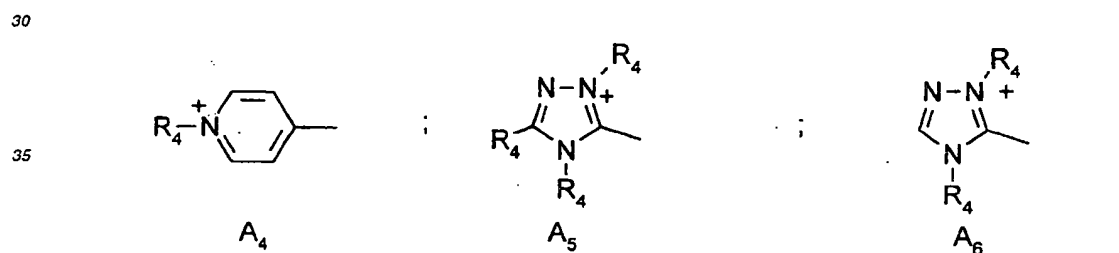
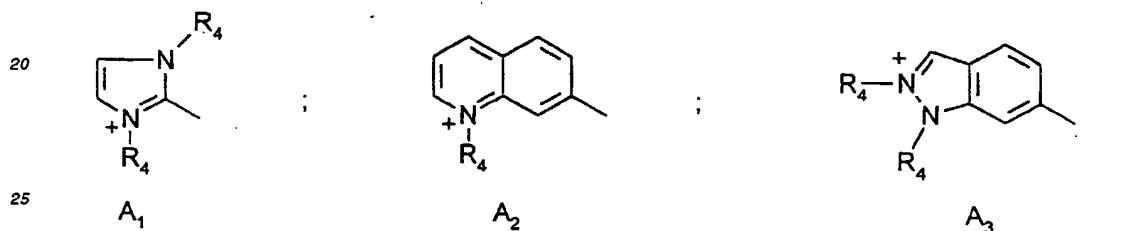
D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

5 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH<sub>2</sub> ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical 4'-aminophényle,

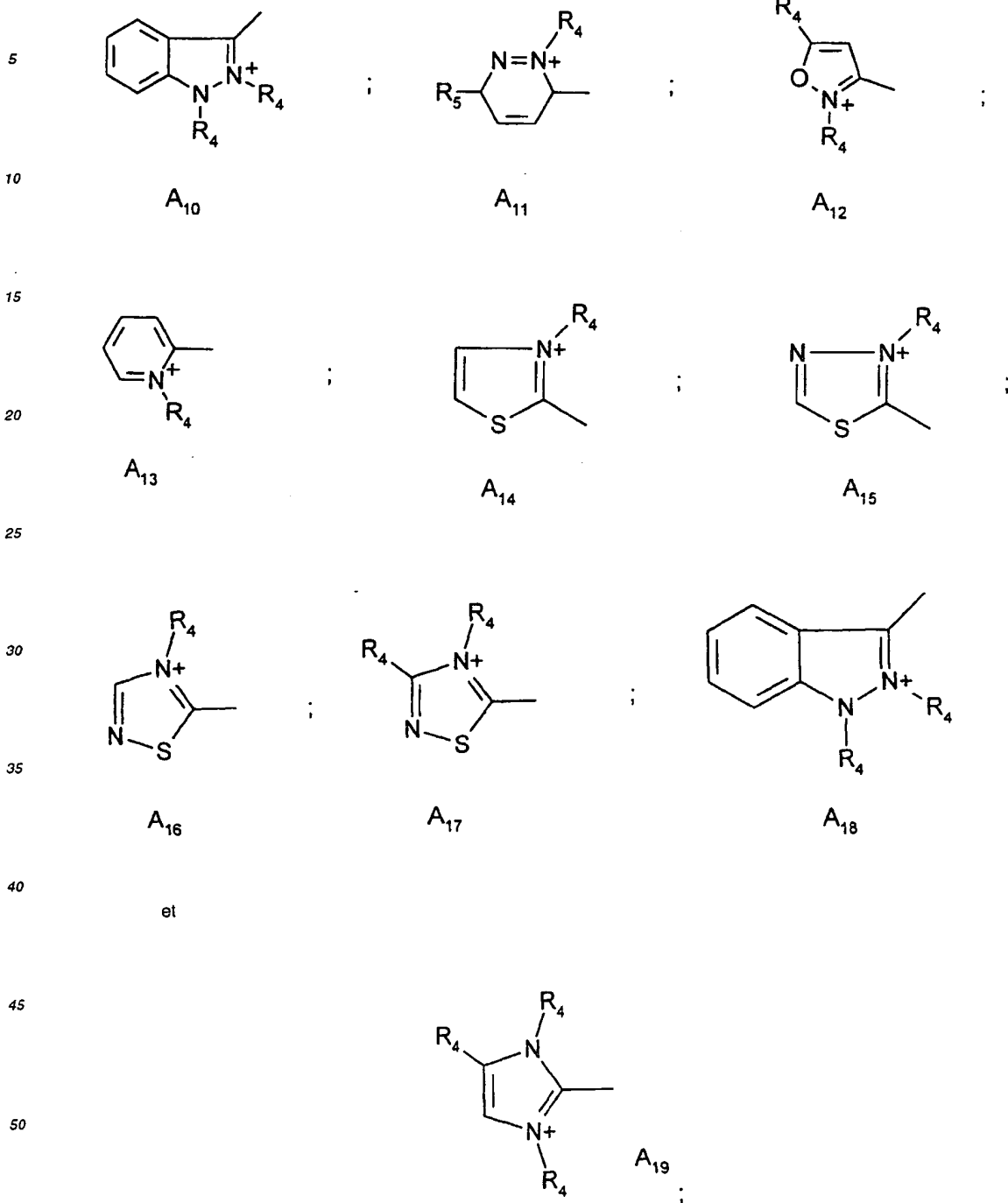
10 R<sub>3</sub> et R'<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou acétyloxy,

X<sup>-</sup> représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

15 A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :



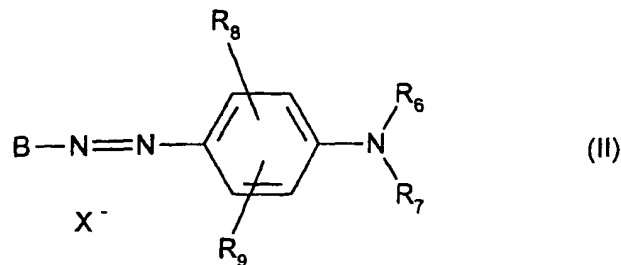
55



dans lesquelles R<sub>4</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R<sub>5</sub> représente un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A<sub>4</sub> ou A<sub>13</sub> et que R<sub>3</sub> est différent d'un radical alcoxy, alors R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne désignent pas simultanément un

atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

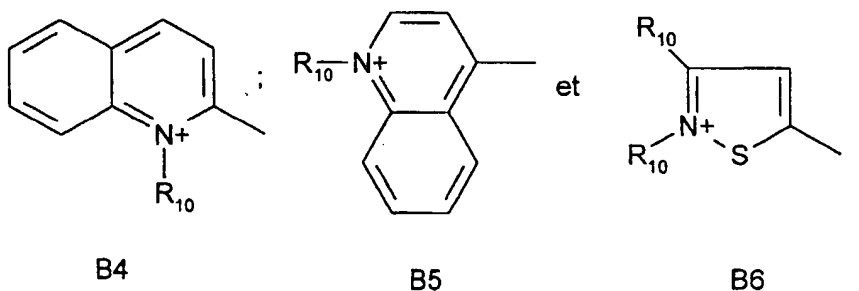
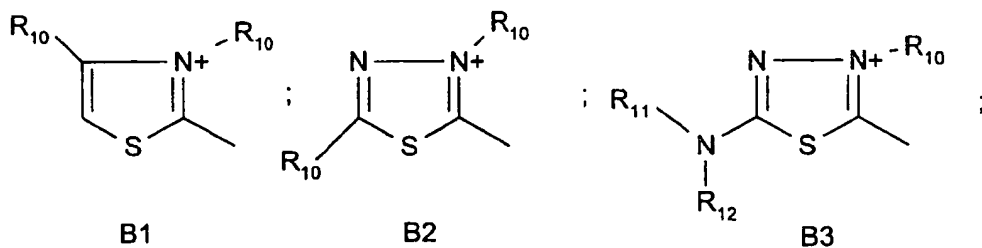
$R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

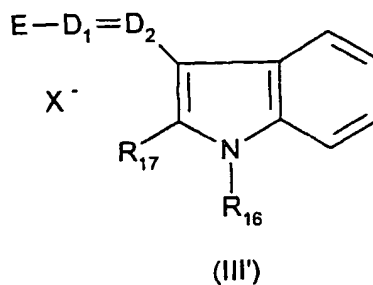
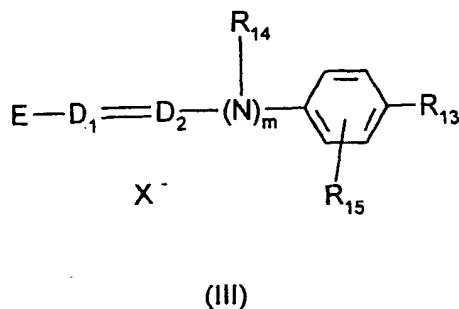
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



# EP 0 970 684 A1

dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



dans lesquelles :

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

$R_{16}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

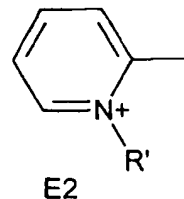
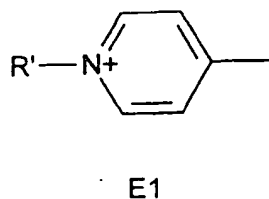
$D_1$  et  $D_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement  $-CH$ ,

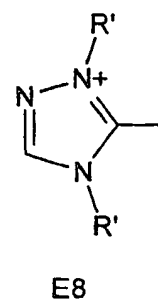
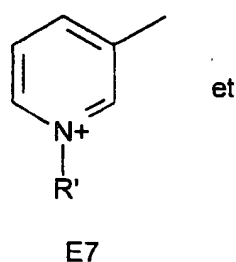
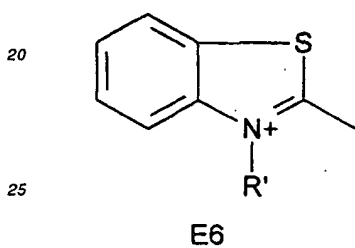
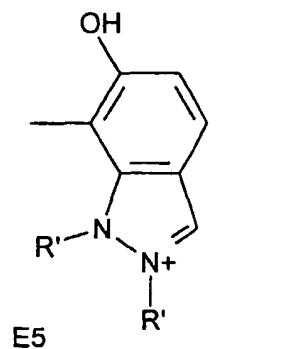
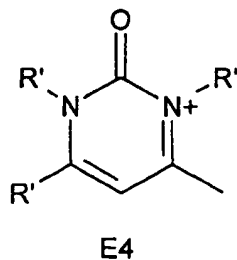
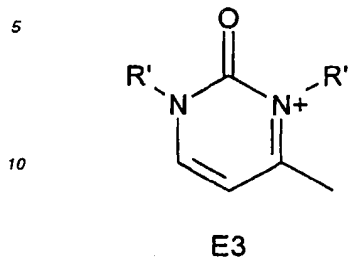
$m = 0$  ou  $1$ ,

étant entendu que lorsque  $R_{13}$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement  $-CH$  et  $m = 0$ ,

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

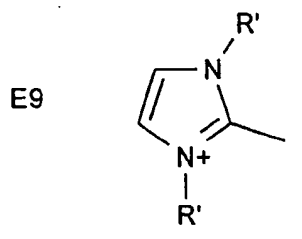
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :





dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

lorsque m = 0 et que D<sub>1</sub> représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :



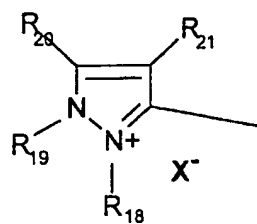
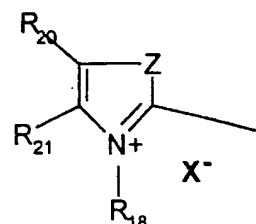
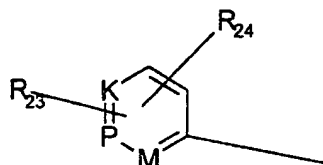
dans laquelle R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

d) les composés de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

le symbole G représente un groupement choisi parmi les structures G<sub>1</sub> à G<sub>3</sub> suivantes :

 $G_1$  $G_2$  $G_3$ 

structures  $G_1$  à  $G_3$  dans lesquelles,

$R_{18}$  désigne un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor;

$R_{19}$  désigne un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical phényle;

$R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical phényle, ou forment ensemble dans  $G_1$  un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , ou  $NO_2$ , ou forment ensemble dans  $G_2$  un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , ou  $NO_2$ ;

$R_{20}$  peut désigner en outre un atome d'hydrogène;

$Z$  désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement  $-NR_{19}$ ;

$M$  représente un groupement  $-CH$ ,  $-CR$  ( $R$  désignant alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ), ou  $-NR_{22}(X^-)_r$ ;

$K$  représente un groupement  $-CH$ ,  $-CR$  ( $R$  désignant alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ), ou  $-NR_{22}(X^-)_r$ ;

$P$  représente un groupement  $-CH$ ,  $-CR$  ( $R$  désignant alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ), ou  $-NR_{22}(X^-)_r$ ;  $r$  désigne zéro ou 1;

$R_{22}$  représente un atome  $O^-$ , un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ;

$R_{23}$  et  $R_{24}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , un radical  $-NO_2$ ;

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate;

sous réserve que,

si  $R_{22}$  désigne  $O^-$ , alors  $r$  désigne zéro;

si  $K$  ou  $P$  ou  $M$  désignent  $-N$ -alkyle  $C_1$ - $C_4$   $X$ , alors  $R_{23}$  ou  $R_{24}$  est différent d'un atome d'hydrogène;

si  $K$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_r$ , alors  $M = P = -CH$ ,  $-CR$ ;

si  $M$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_r$ , alors  $K = P = -CH$ ,  $-CR$ ;

si  $P$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_r$ , alors  $K = M$  et désignent  $-CH$  ou  $-CR$ ;

si  $Z$  désigne un atome de soufre avec  $R_{21}$  désignant alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alors  $R_{20}$  est différent d'un atome d'hydrogène;

si  $Z$  désigne  $-NR_{22}$  avec  $R_{19}$  désignant alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alors au moins l'un des radicaux  $R_{18}$ ,  $R_{20}$  ou  $R_{21}$

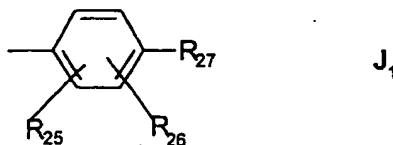


# EP 0 970 684 A1

du groupement de structure G<sub>2</sub> est différent d'un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

le symbole J représente :

- (a) un groupement de structure J<sub>1</sub> suivante :



structure J<sub>1</sub> dans laquelle,

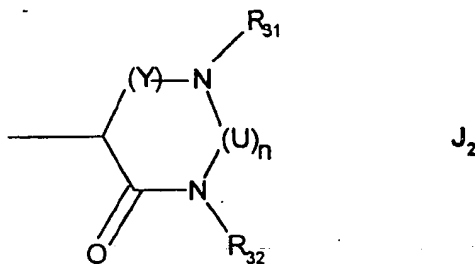
R<sub>25</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical -OH, -NO<sub>2</sub>, -NHR<sub>28</sub>, -NR<sub>29</sub>R<sub>30</sub>, -NHCOalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou forme avec R<sub>26</sub> un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

R<sub>26</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou forme avec R<sub>27</sub> ou R<sub>28</sub> un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

R<sub>27</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical -OH, un radical -NHR<sub>28</sub>, un radical -NR<sub>29</sub>R<sub>30</sub>;

R<sub>28</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle; R<sub>29</sub> et R<sub>30</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

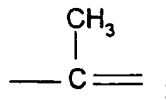
- (b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes et/ou des groupements carbonylés et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino ou phényle, et notamment un groupement de structure J<sub>2</sub> suivante :



structure J<sub>2</sub> dans laquelle,

R<sub>31</sub> et R<sub>32</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle;

Y désigne le radical -CO- ou le radical



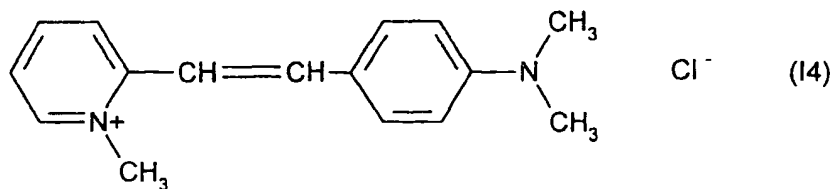
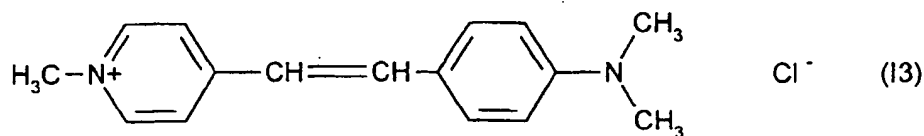
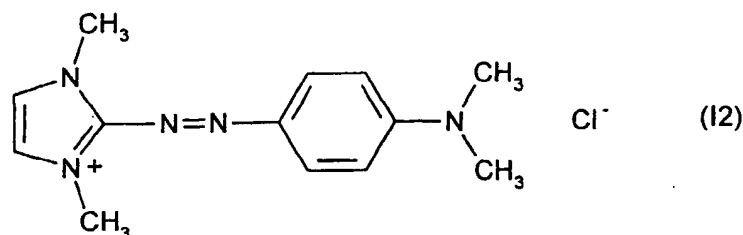
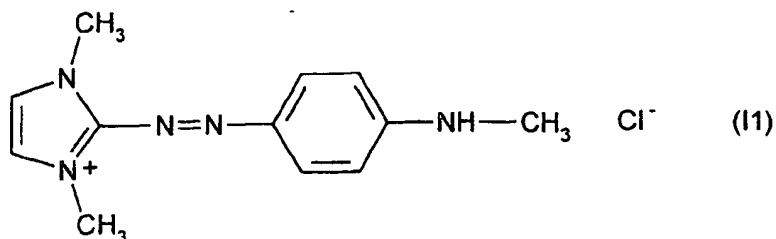
n = 0 ou 1, avec, lorsque n désigne 1, U désigne le radical -CO-.

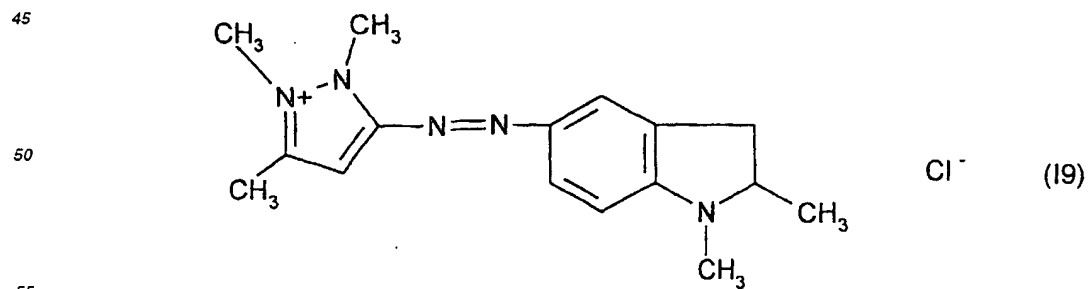
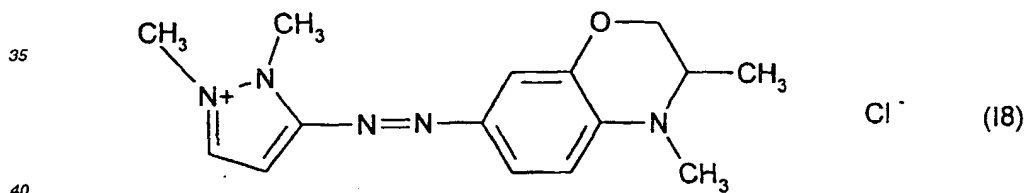
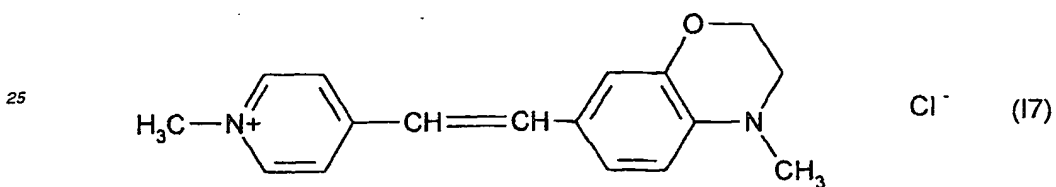
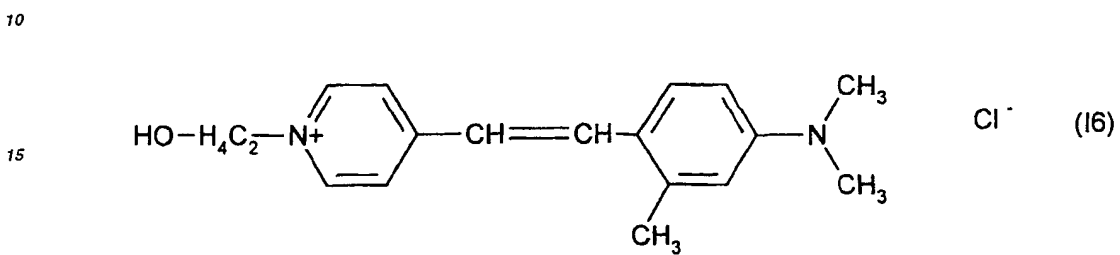
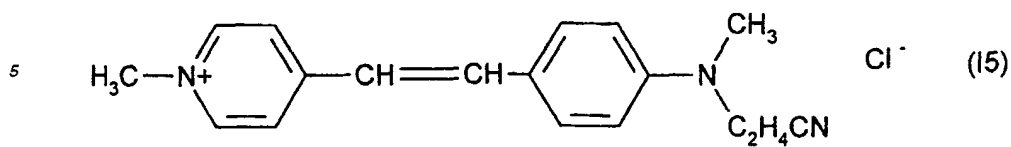
# EP 0 970 684 A1

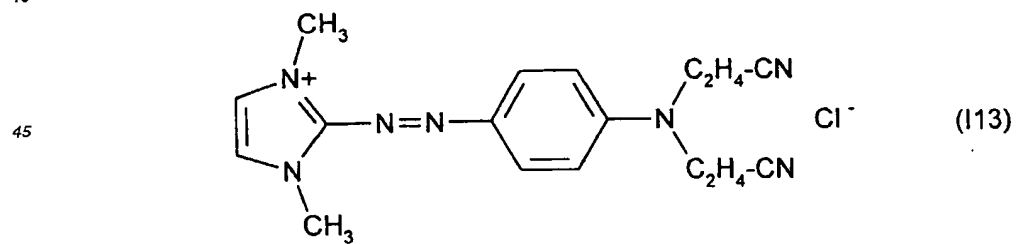
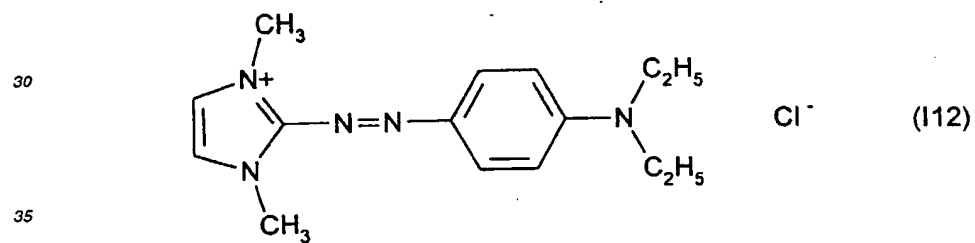
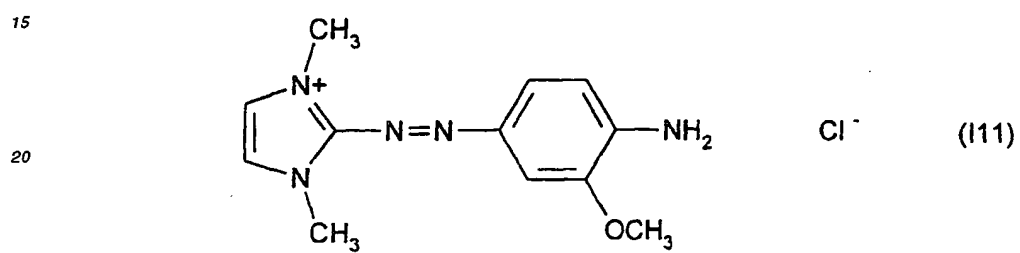
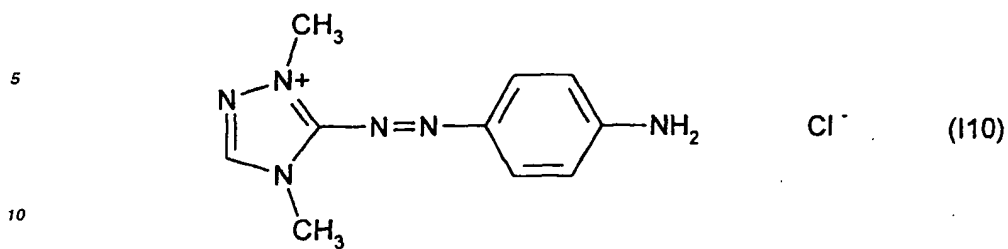
Dans les structures (I) à (IV) définies ci-dessus le groupement alkyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> désigne de préférence méthyle, éthyle, butyle, méthoxy, éthoxy.

Les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) et (III') utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954. Ceux de formule (IV) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets FR-2189006, FR-2285851 et FR-2140205 et ses certificats d'addition.

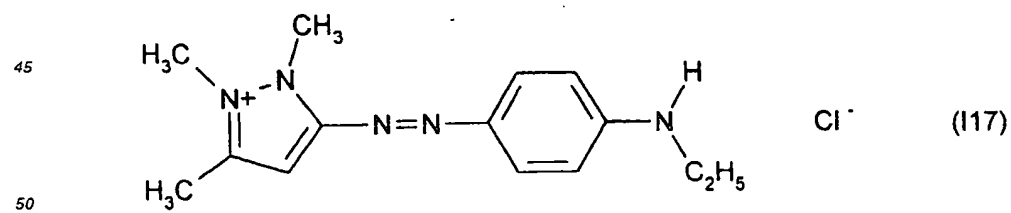
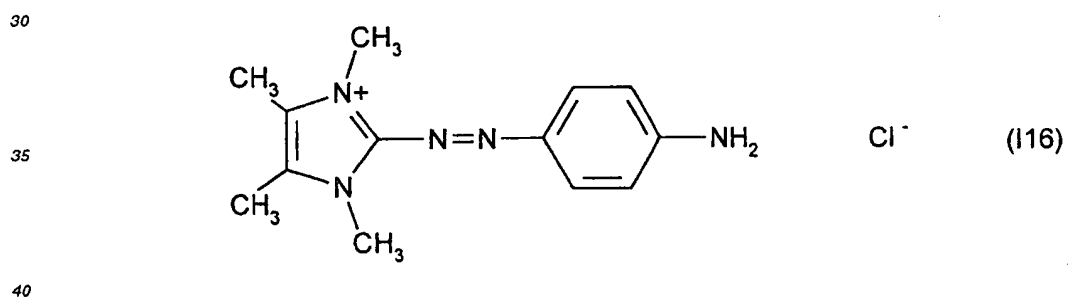
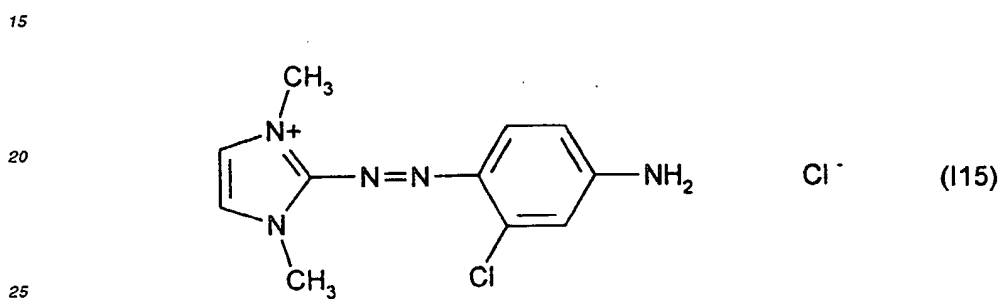
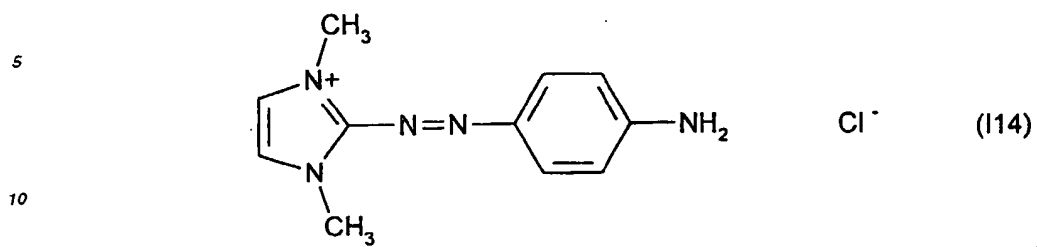
Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I54) suivantes :

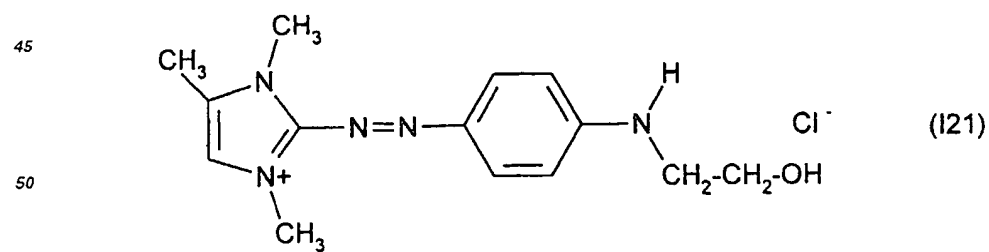
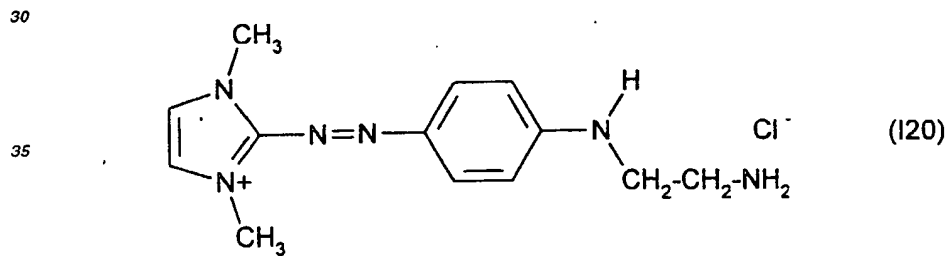
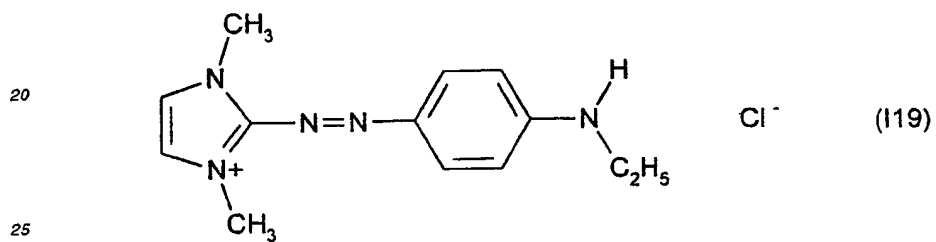
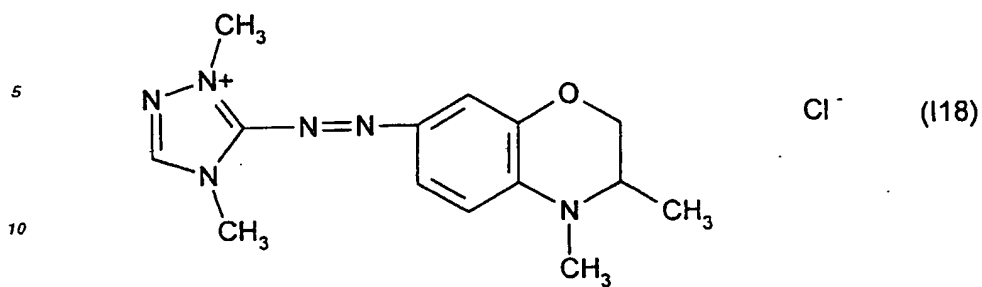


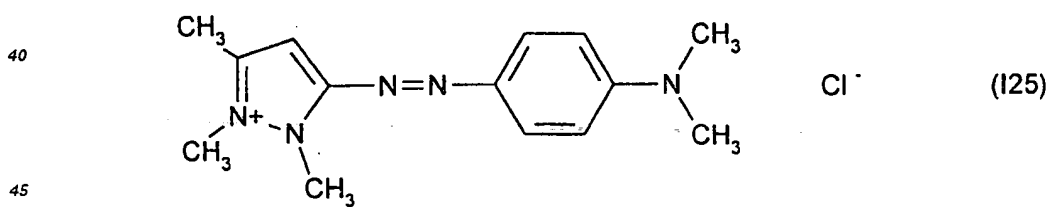
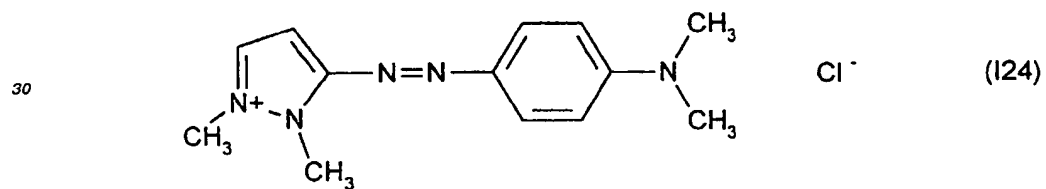
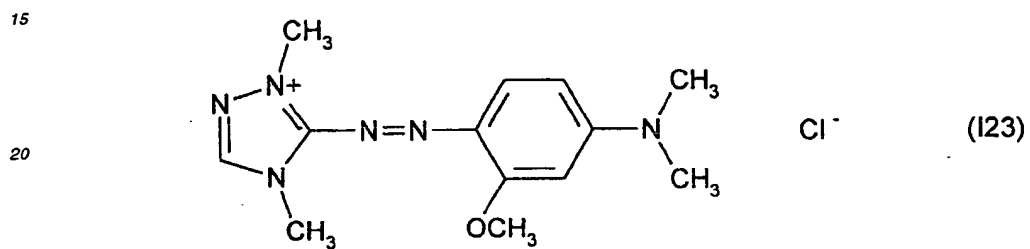
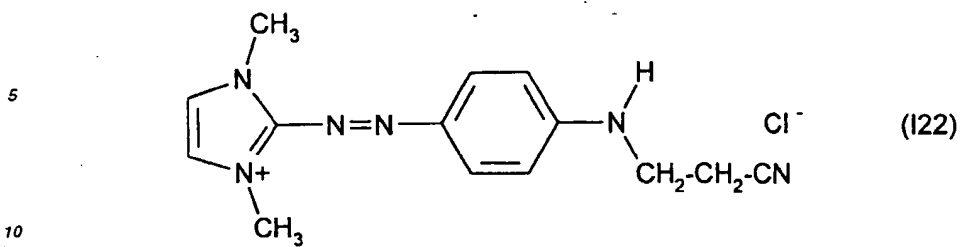




55

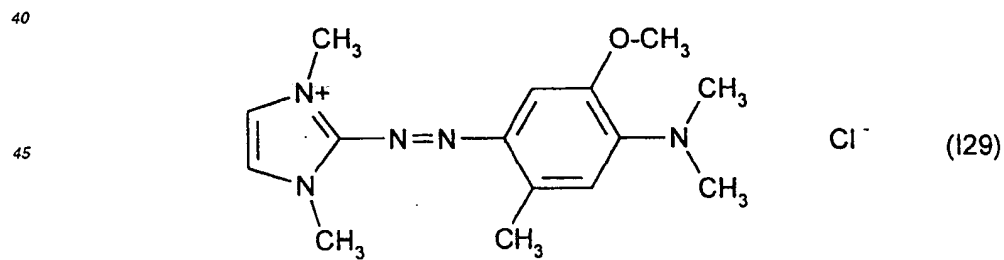
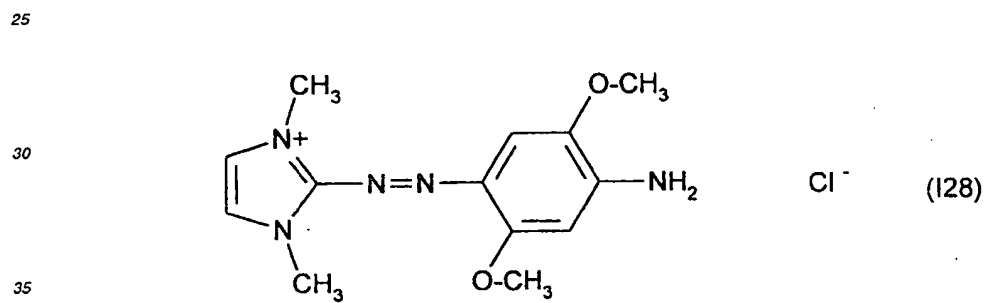
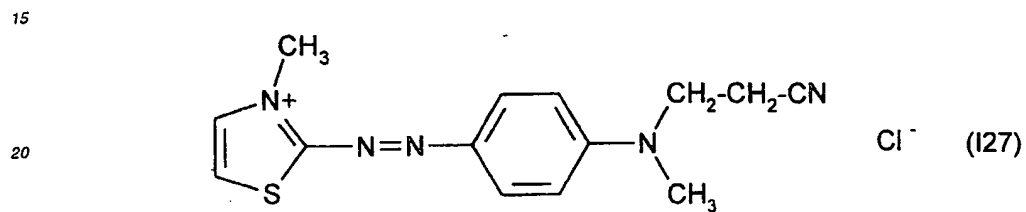
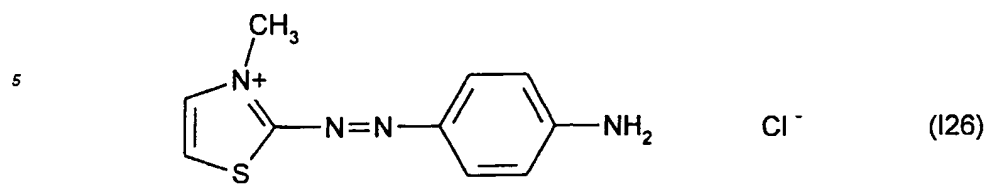






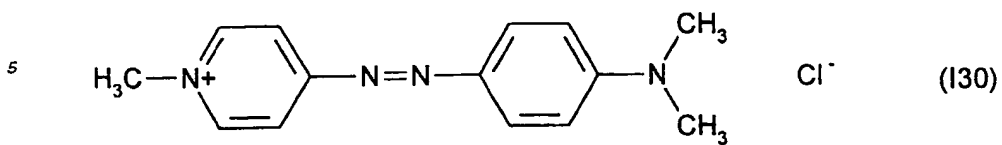
50

55

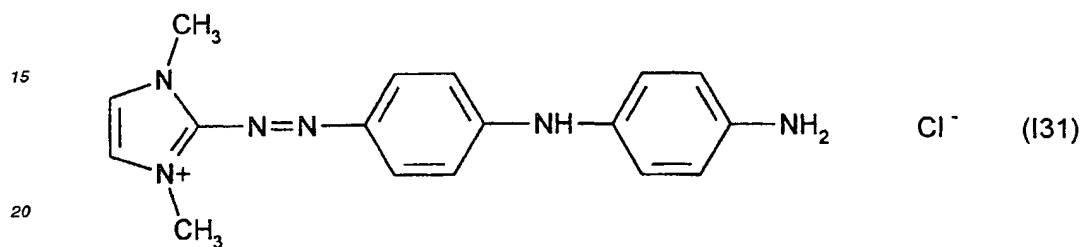


55

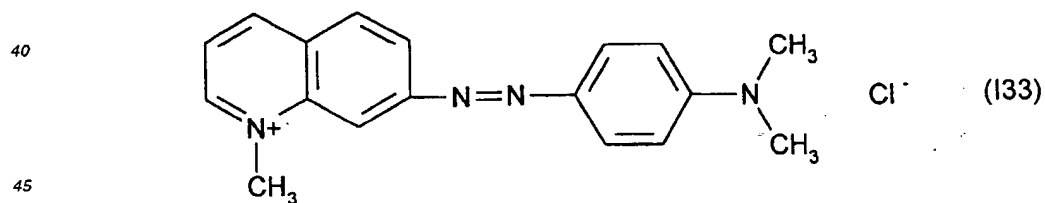
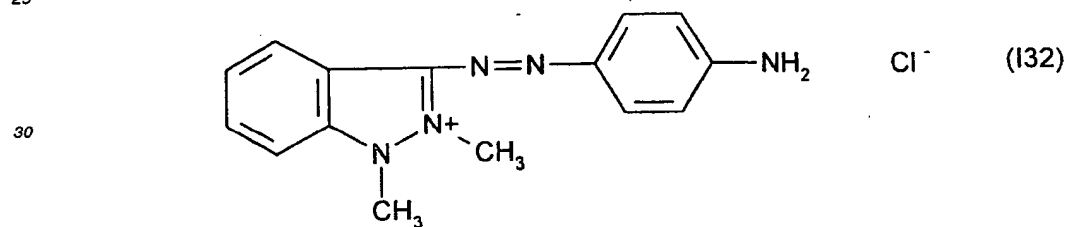




10

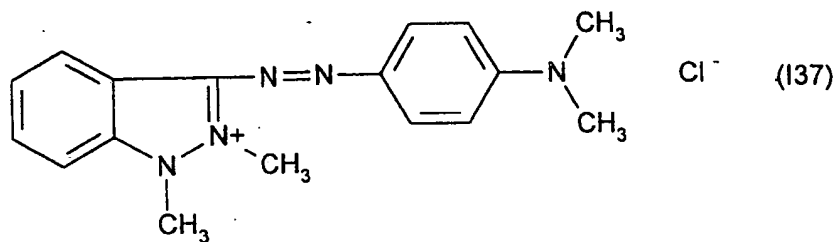
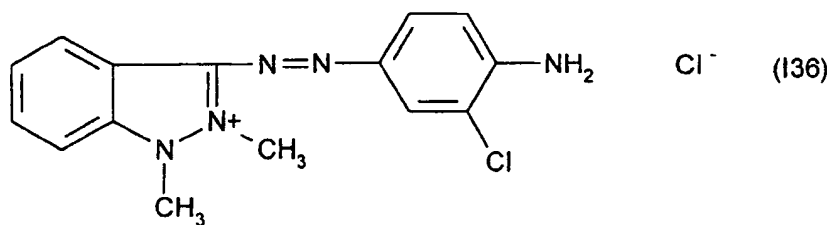
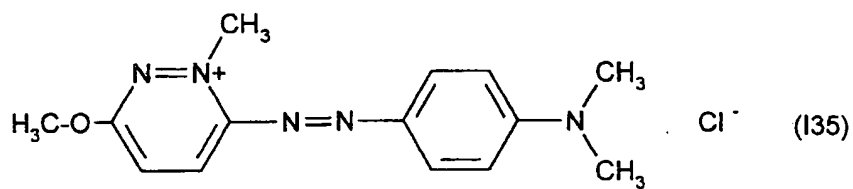
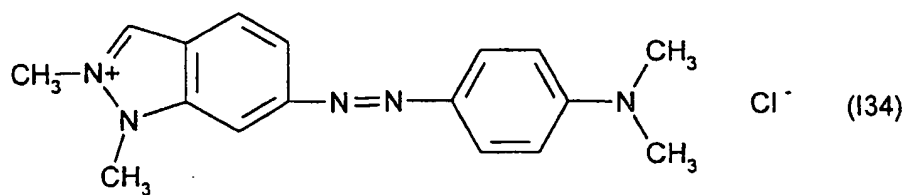


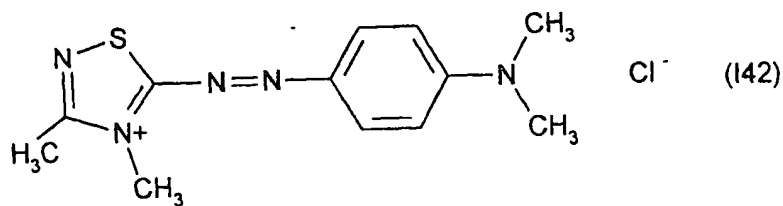
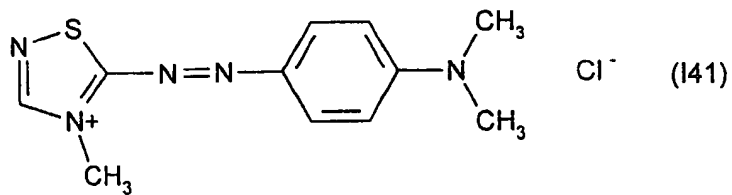
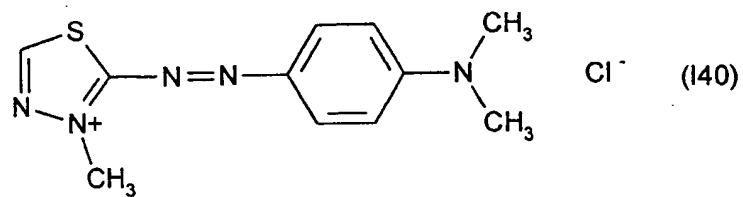
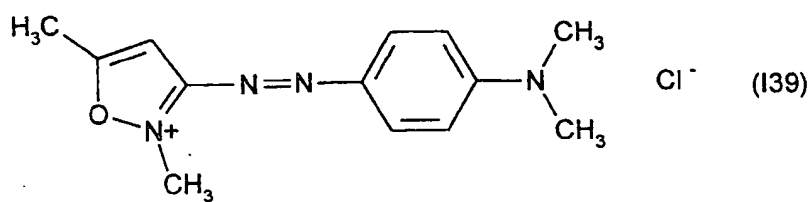
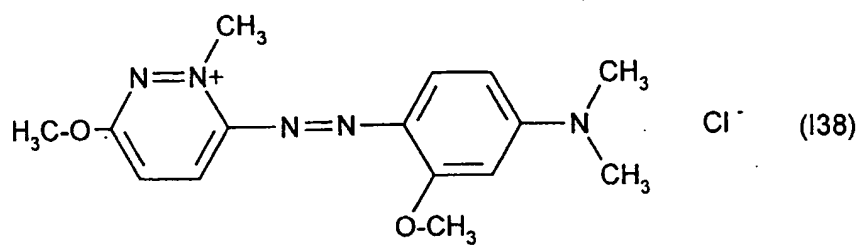
25

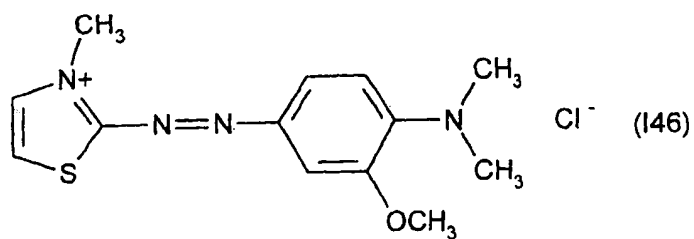
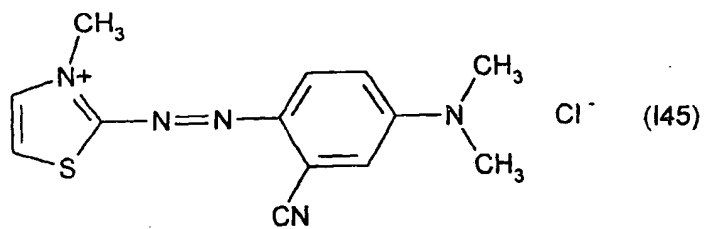
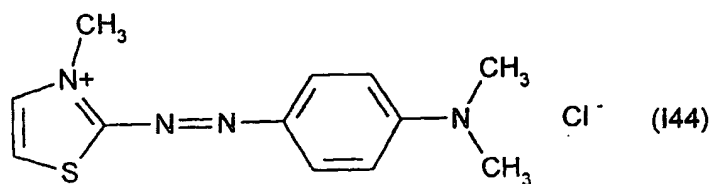
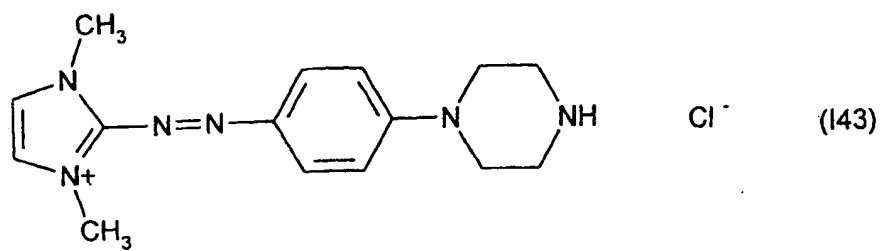


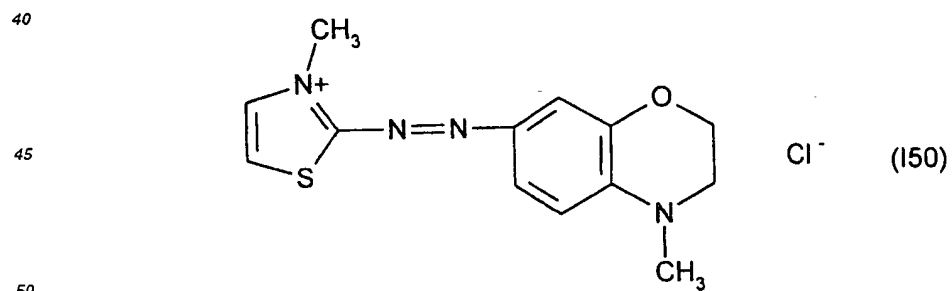
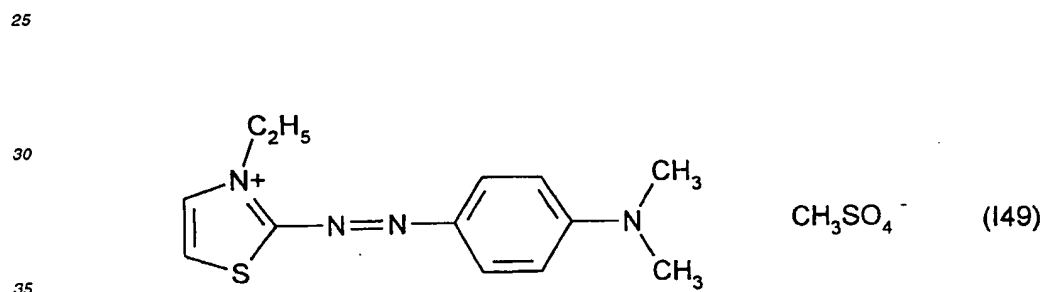
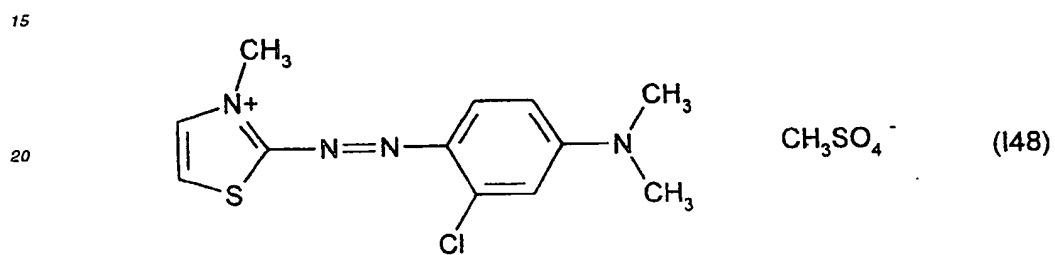
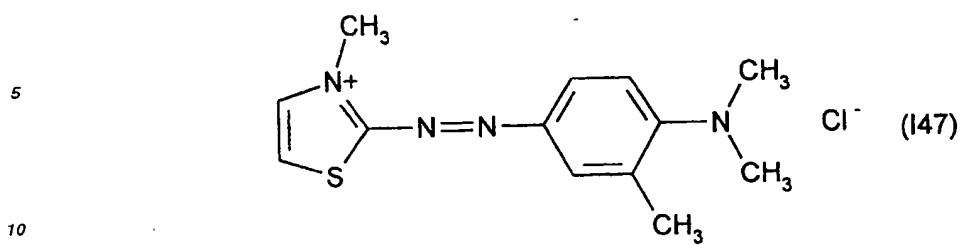
50

55

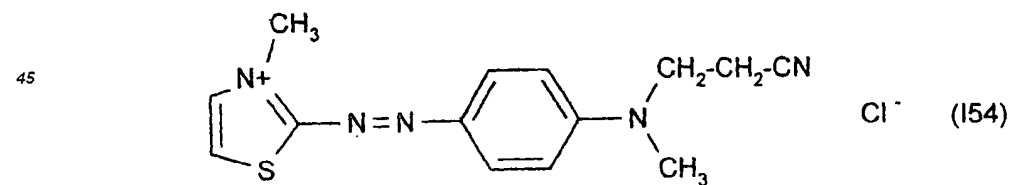
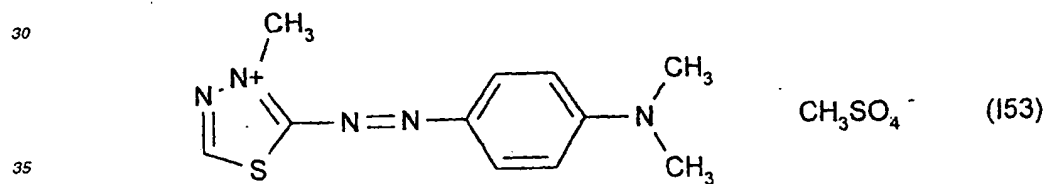
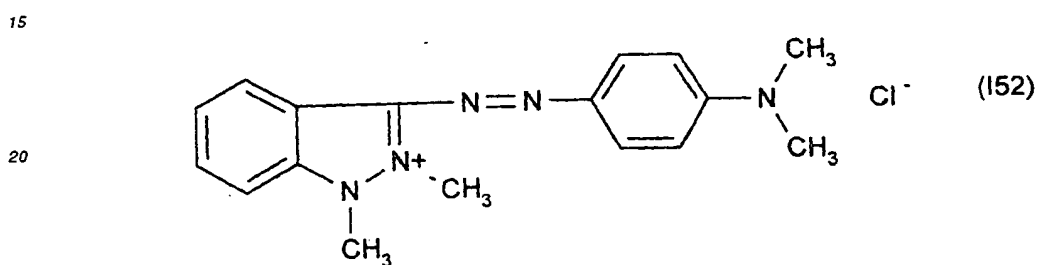
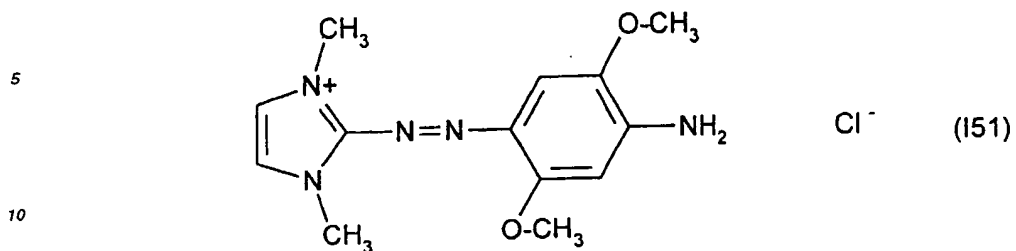






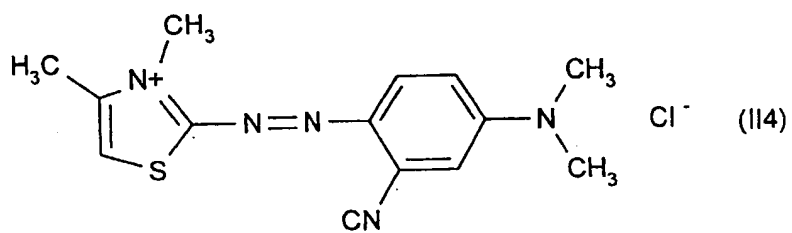
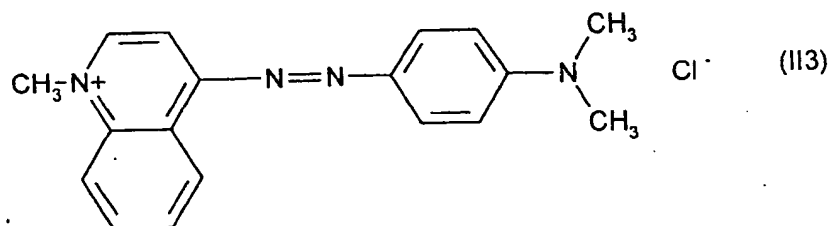
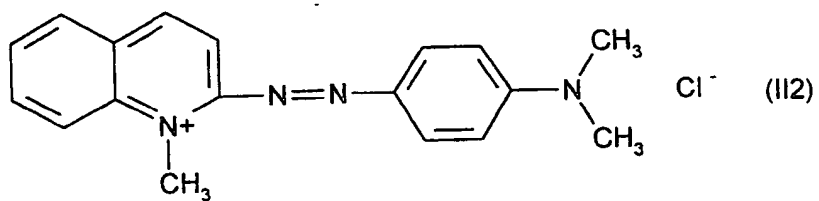
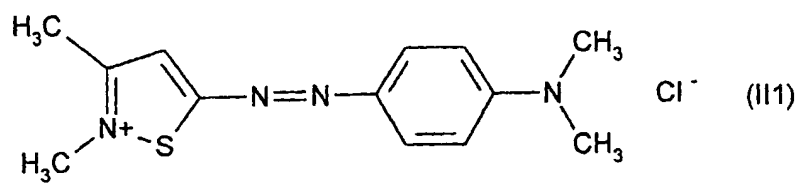


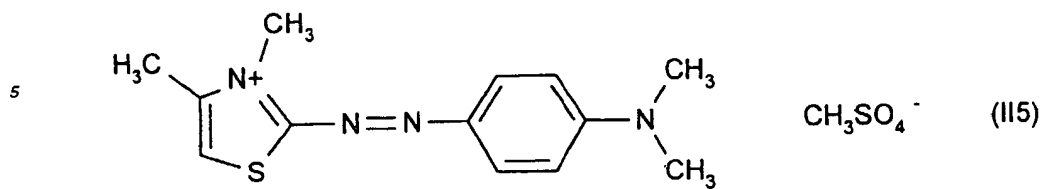
55



Parmi les composés de structures (I1) à (I54) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (I1), (I2), (I14) et (I31).

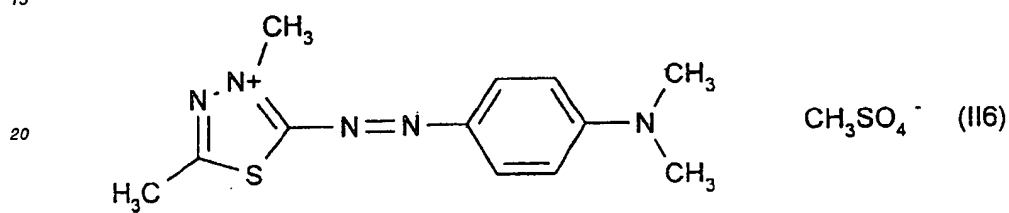
Parmi les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II9) suivantes :



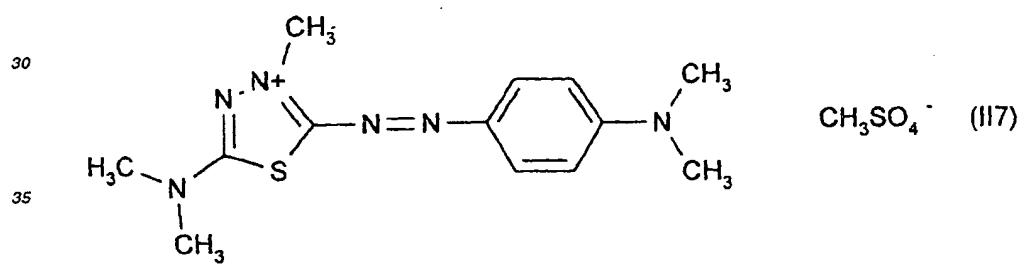


10

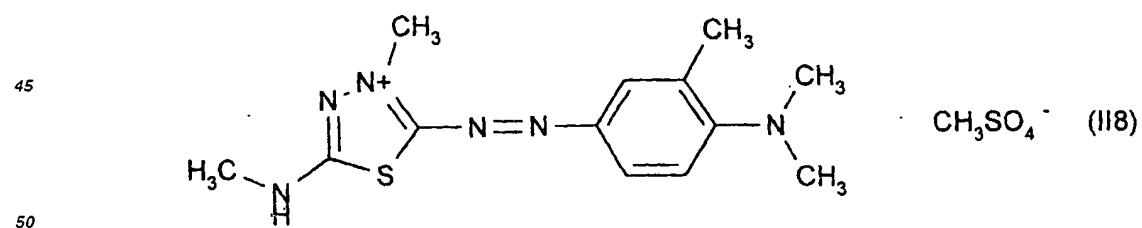
15



25



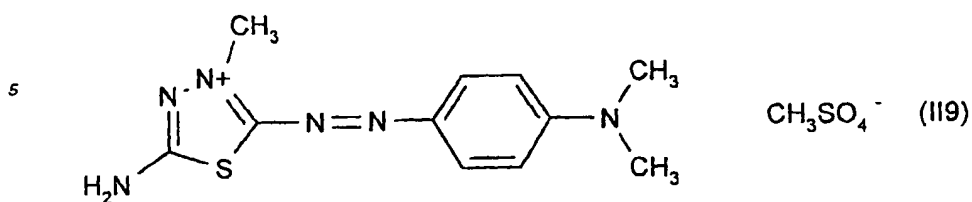
40



et

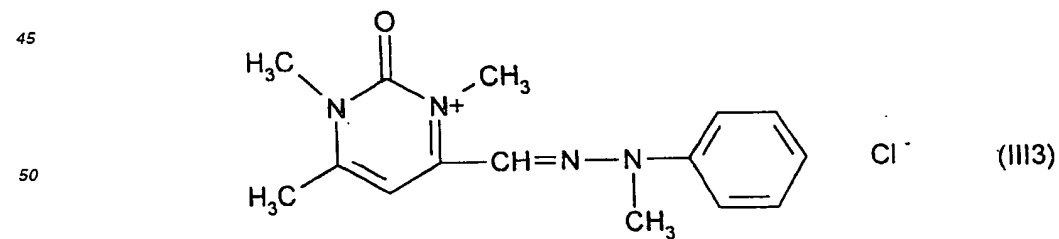
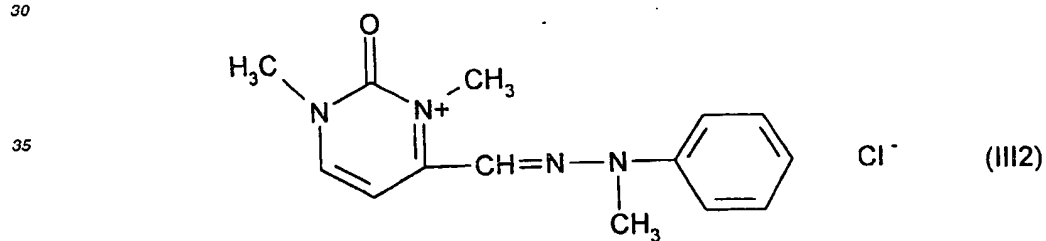
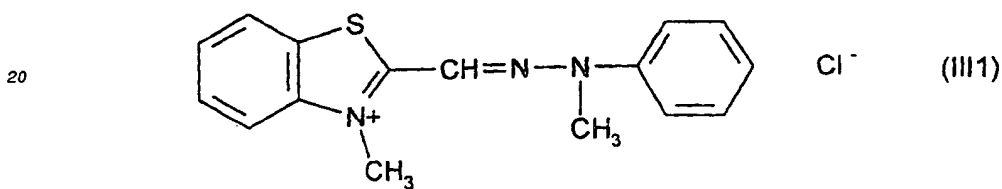
55

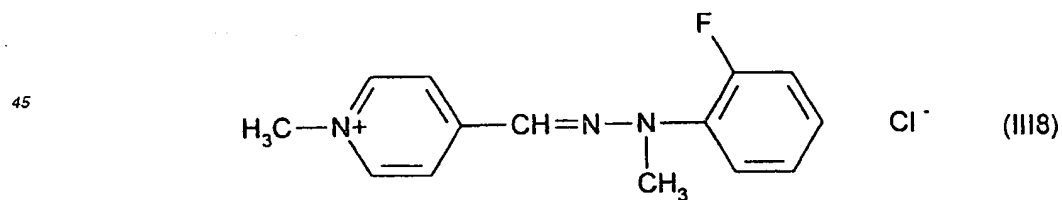
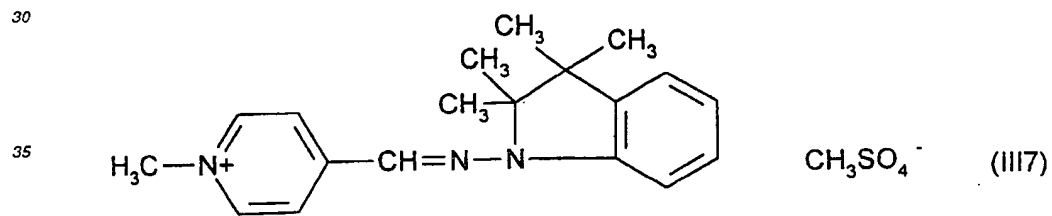
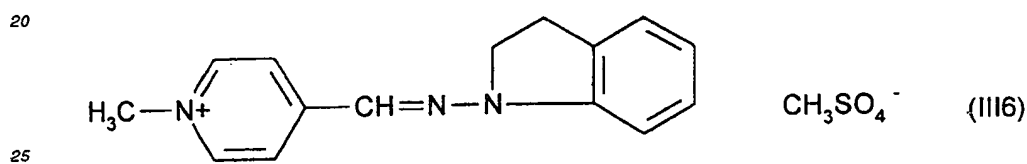
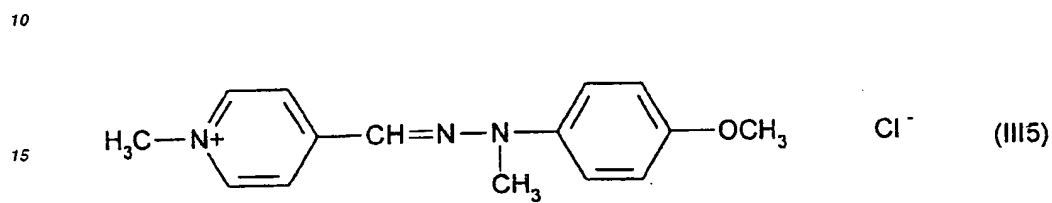
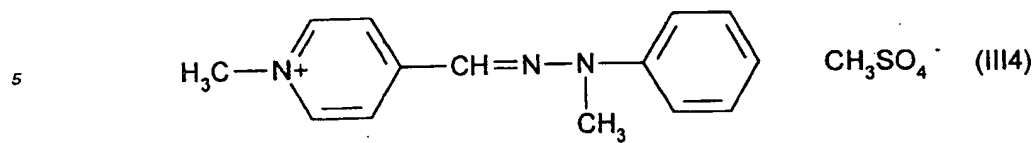




15

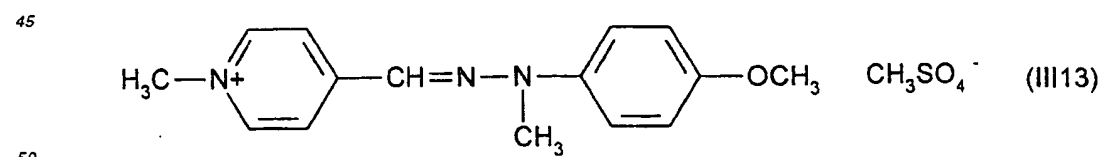
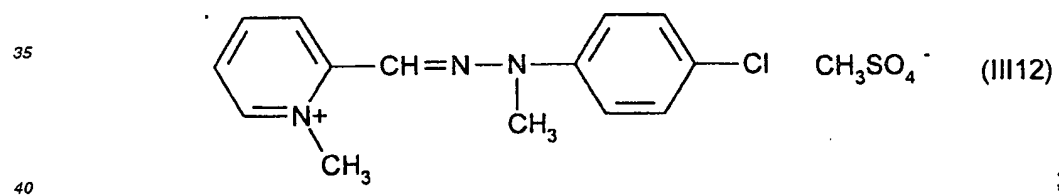
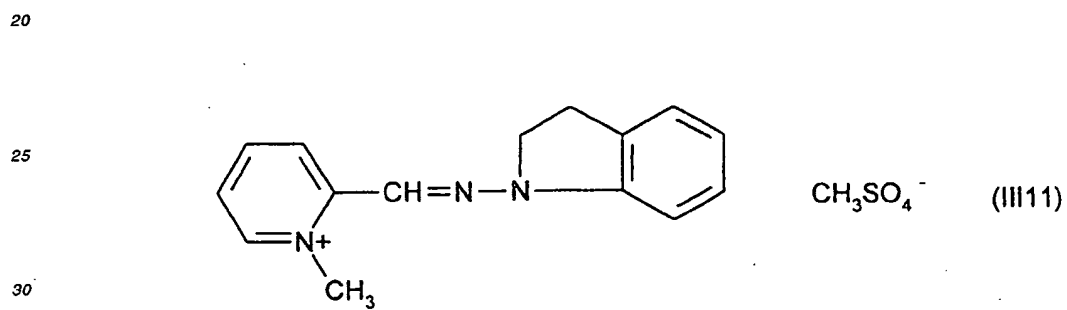
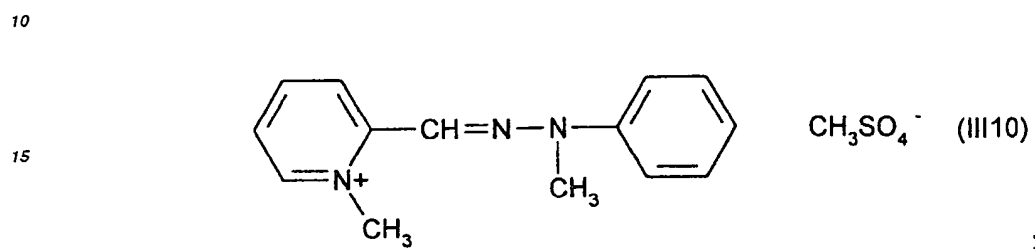
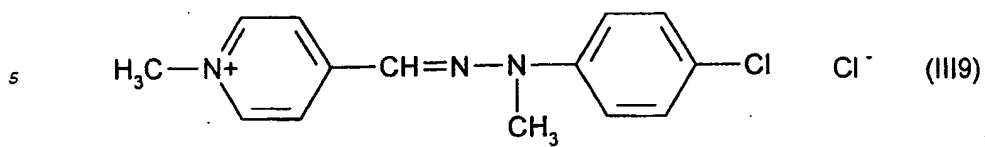
Parmi les colorants directs cationiques de formule (III), utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

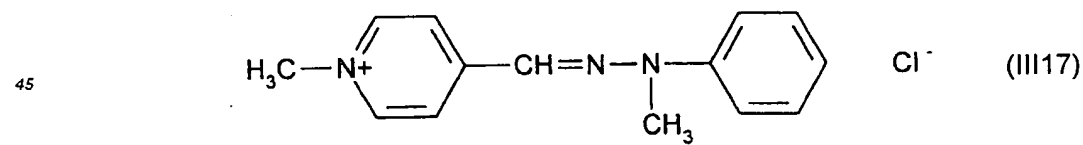
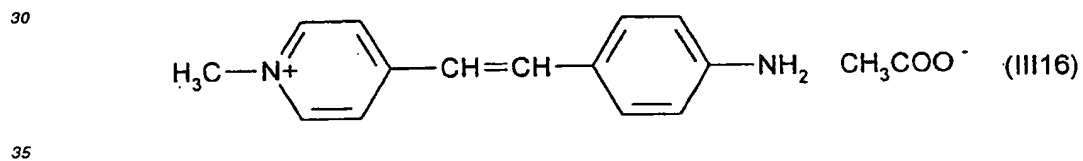
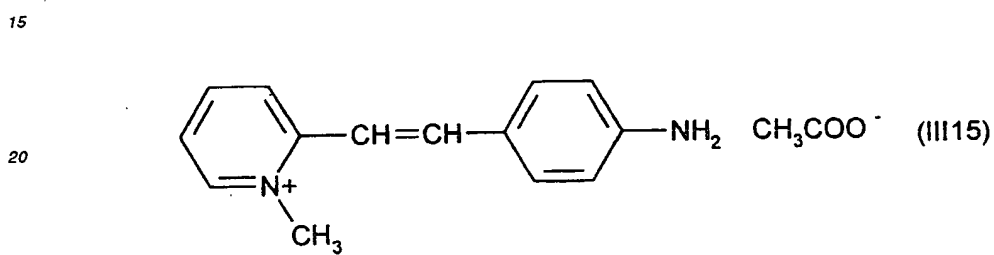
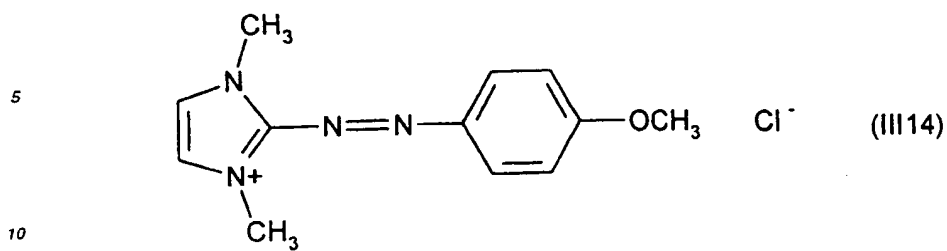




50

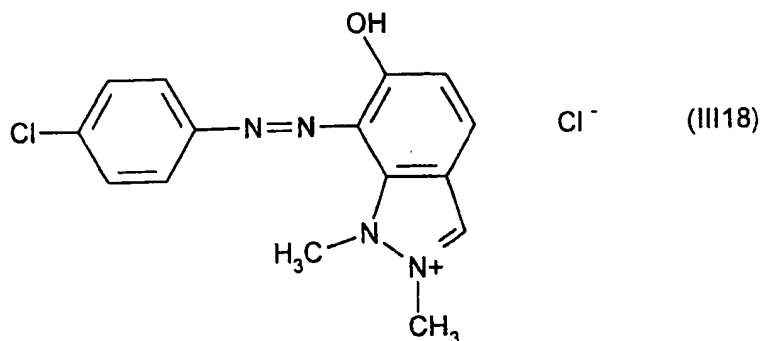
55





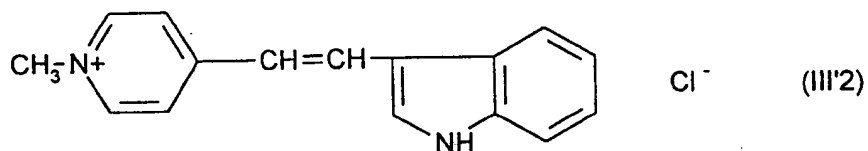
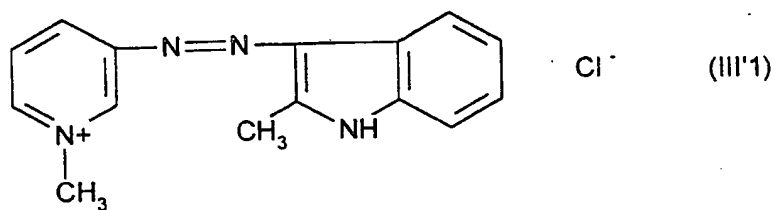
et

55

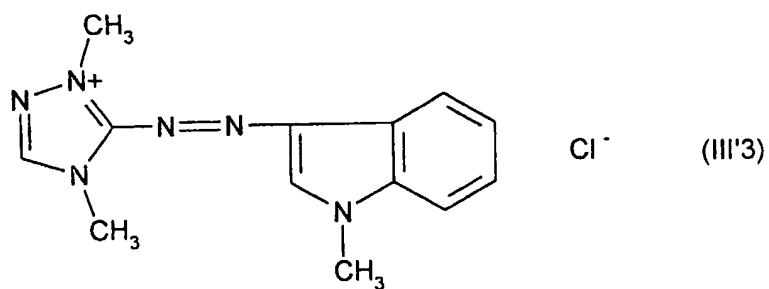


Parmi les composés particuliers de structures (III1) à (III18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (III4), (III5) et (III13).

Parmi les colorants directs cationiques de formule (III'), utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :



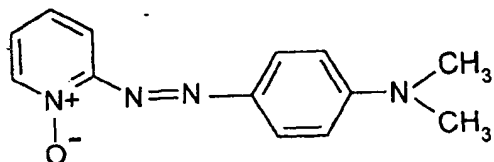
et



Parmi les colorants directs cationiques de formule (IV) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut citer plus particulièrement les composés de structures (IV)<sub>1</sub> à (IV)<sub>77</sub> suivantes :

5

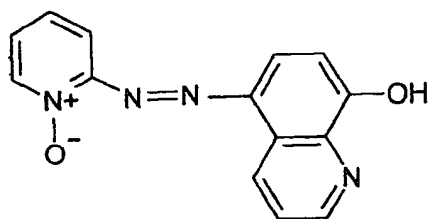
10



(IV)<sub>1</sub>

15

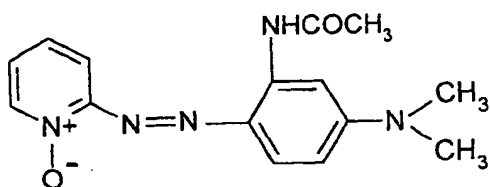
20



(IV)<sub>2</sub>

25

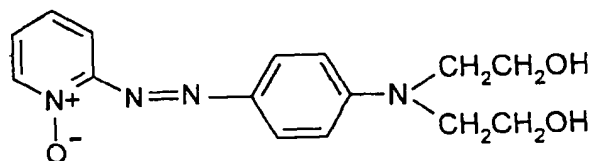
30



(IV)<sub>3</sub>

35

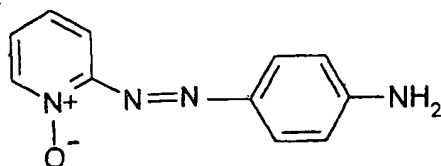
40



(IV)<sub>4</sub>

45

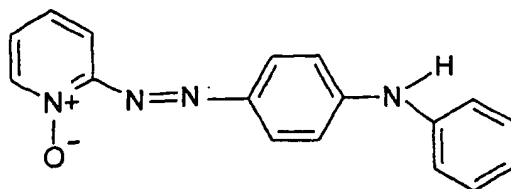
50



(IV)<sub>5</sub>

55

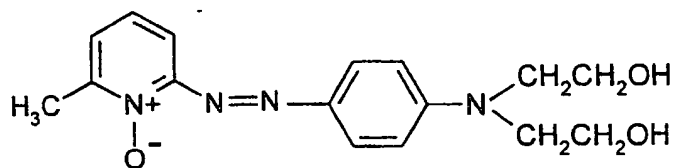
5



(IV)<sub>6</sub>

10

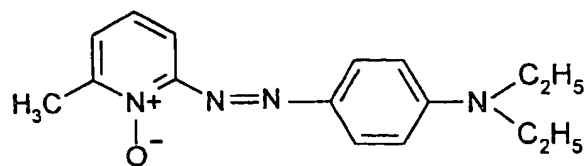
15



(IV)<sub>7</sub>

20

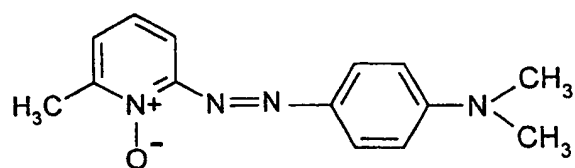
25



(IV)<sub>8</sub>

30

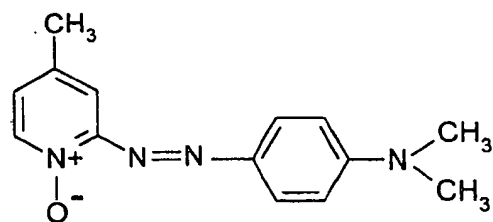
35



(IV)<sub>9</sub>

40

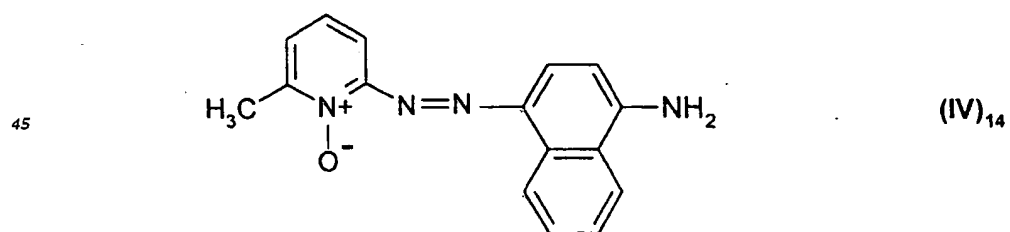
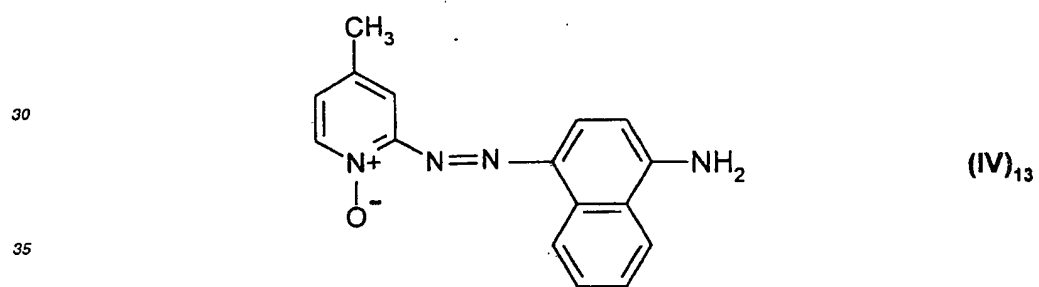
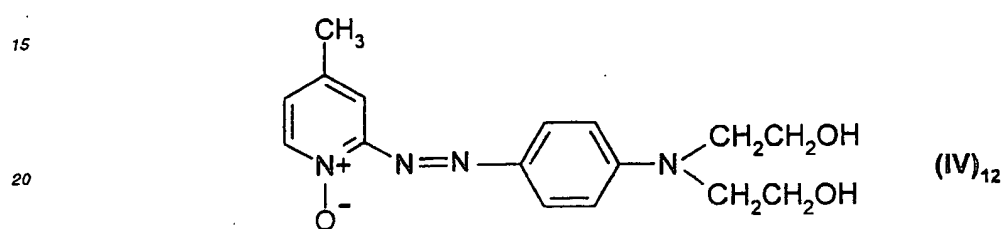
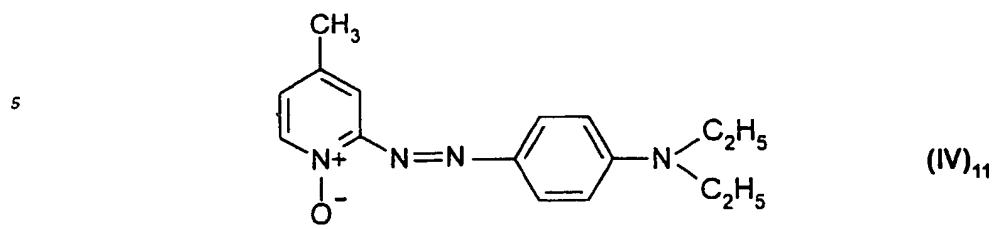
45



(IV)<sub>10</sub>

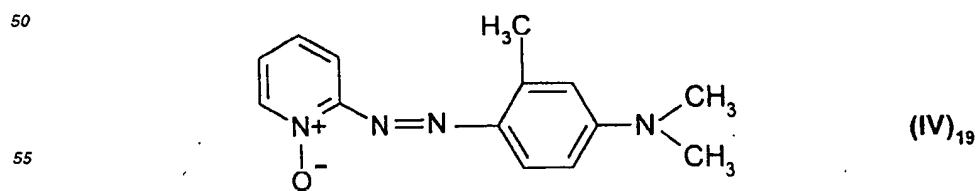
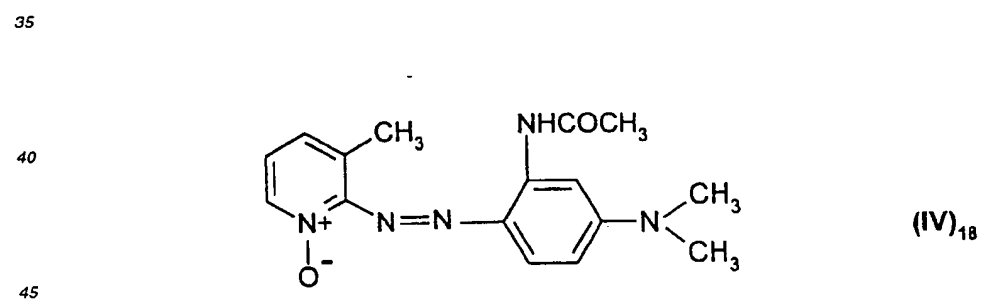
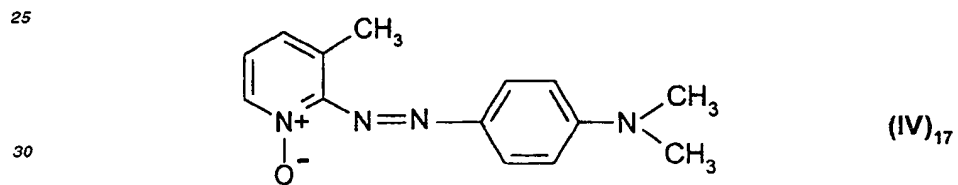
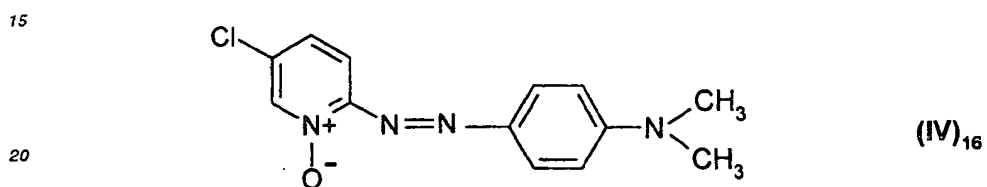
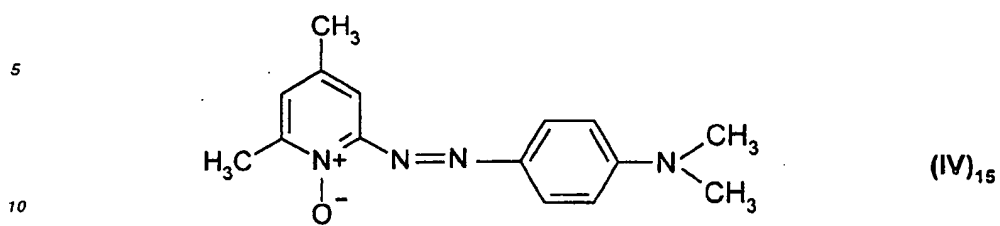
50

55

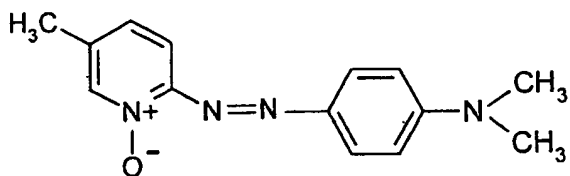


55





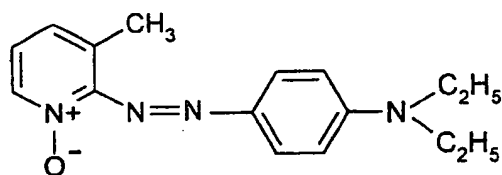
5



(IV)<sub>20</sub>

10

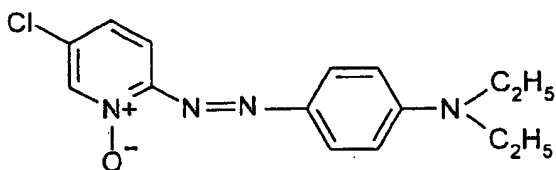
15



(IV)<sub>21</sub>

20

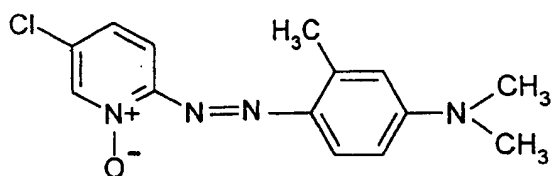
25



(IV)<sub>22</sub>

30

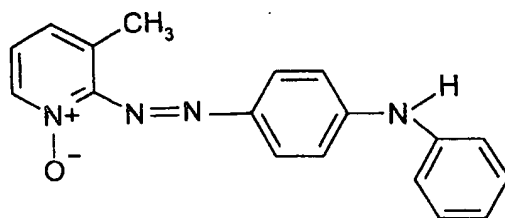
35



(IV)<sub>23</sub>

40

45

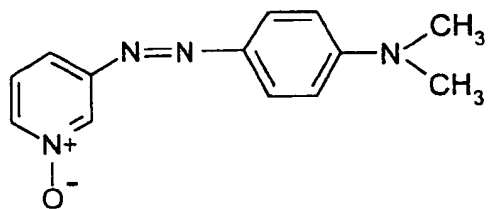


(IV)<sub>24</sub>

50

55

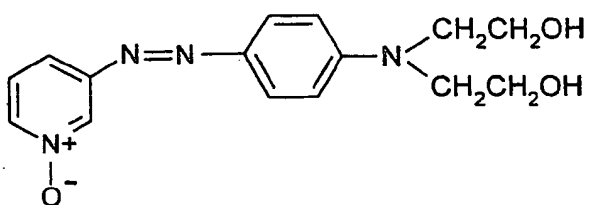
5



(IV)<sub>25</sub>

10

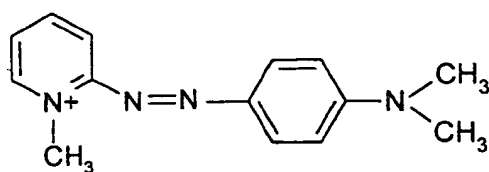
15



(IV)<sub>26</sub>

20

25

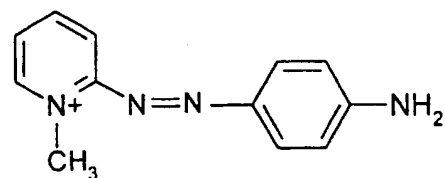


(IV)<sub>27</sub>

35

CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

40



(IV)<sub>28</sub>

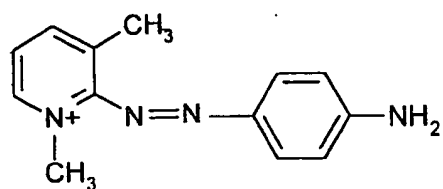
45

50

CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

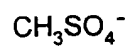
55

5

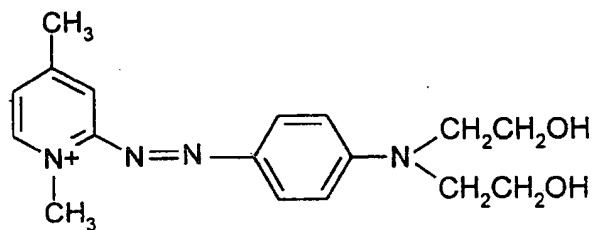


(IV)<sub>29</sub>

10

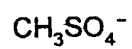


15



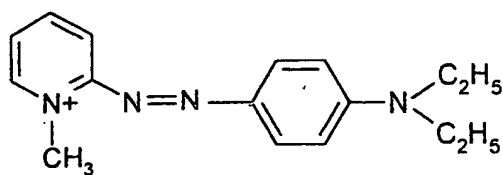
(IV)<sub>30</sub>

20



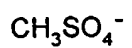
25

30

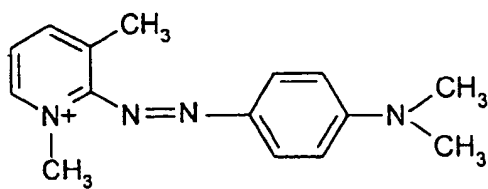


(IV)<sub>31</sub>

35

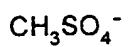


40



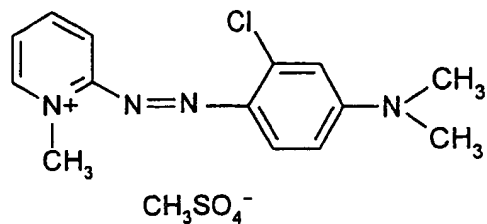
(IV)<sub>32</sub>

45

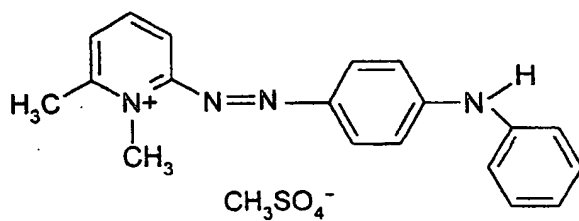


50

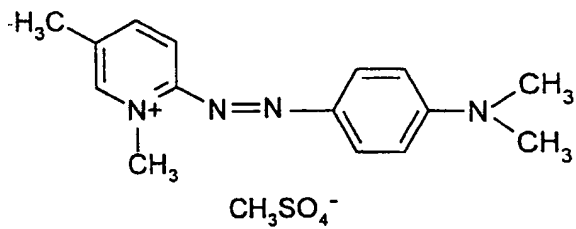
55



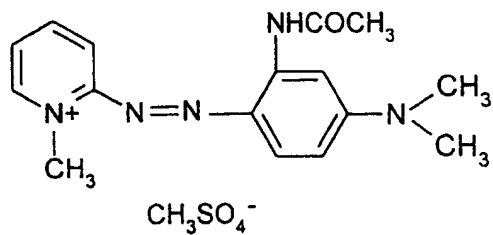
(IV)<sub>33</sub>



(IV)<sub>34</sub>



(IV)<sub>35</sub>



(IV)<sub>36</sub>

5

10

15

20

25

30

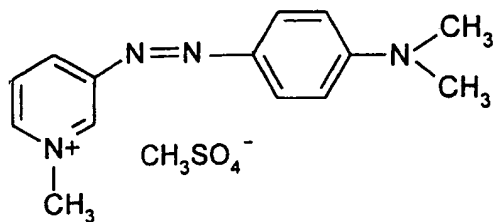
35

40

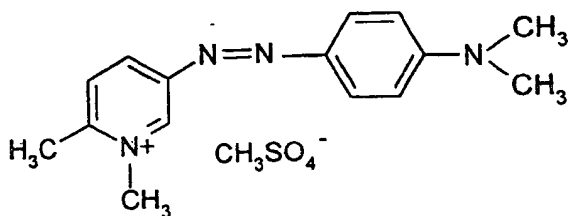
45

50

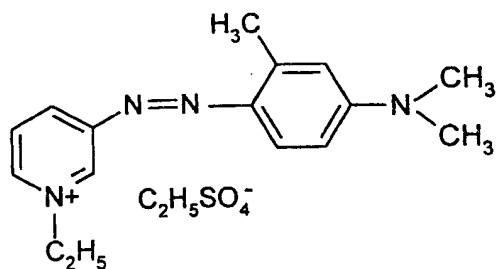
55



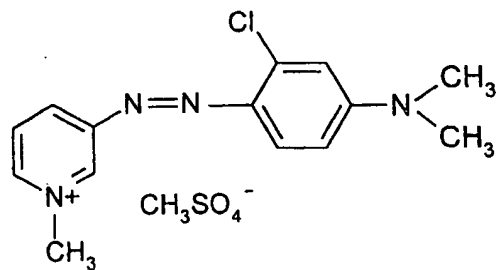
(IV)<sub>37</sub>



(IV)<sub>38</sub>



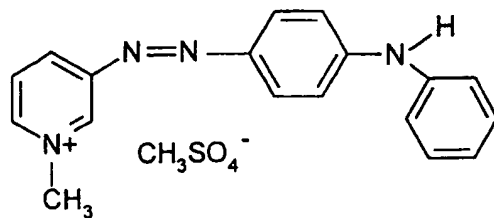
(IV)<sub>39</sub>



(IV)<sub>40</sub>

5

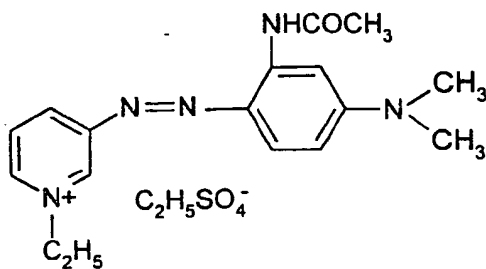
10



(IV)<sub>41</sub>

15

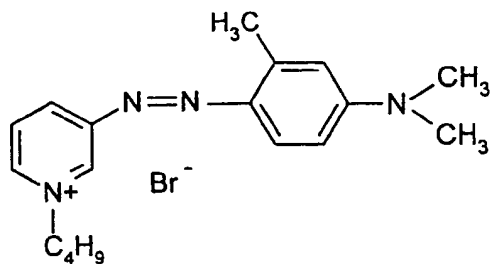
20



(IV)<sub>42</sub>

25

30

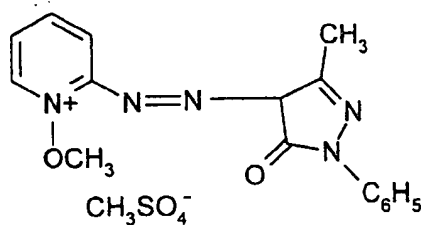


(IV)<sub>43</sub>

35

40

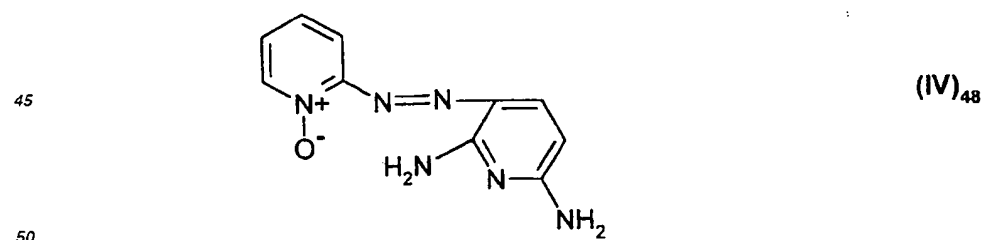
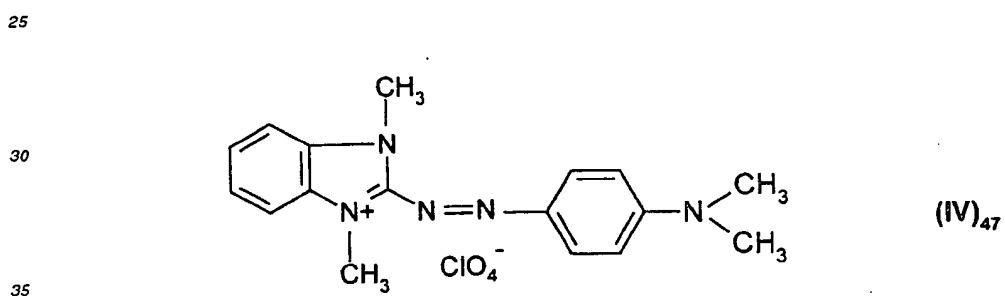
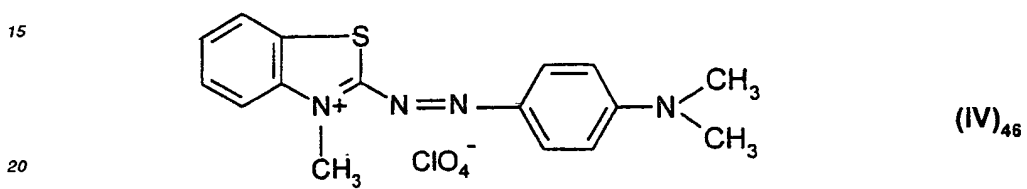
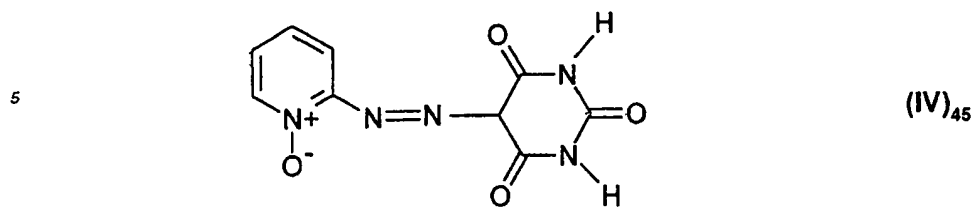
45



(IV)<sub>44</sub>

50

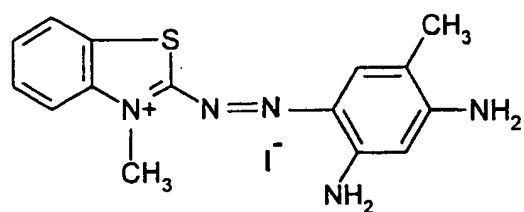
55



55



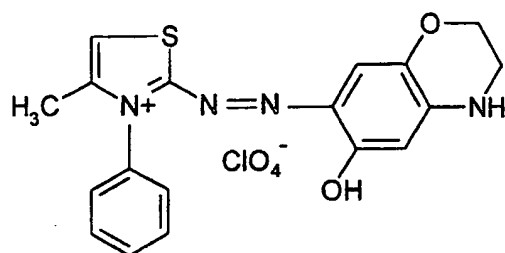
5



(IV)<sub>49</sub>

10

15

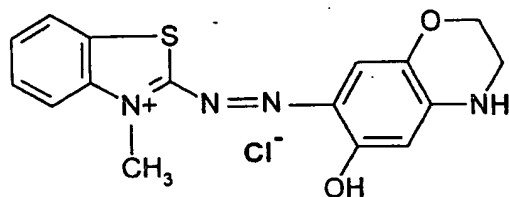


(IV)<sub>50</sub>

20

25

30

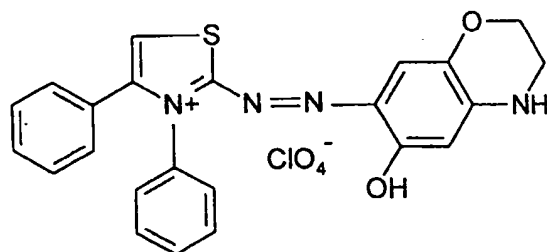


(IV)<sub>51</sub>

35

40

45

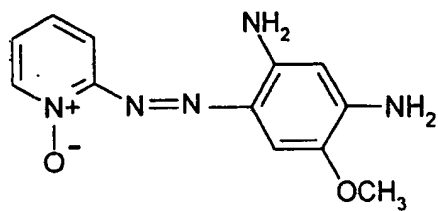


(IV)<sub>52</sub>

50

55

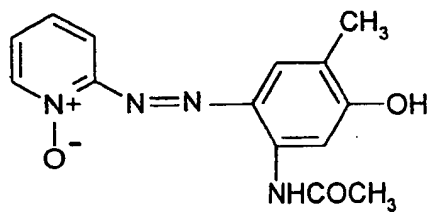
5



(IV)<sub>53</sub>

10

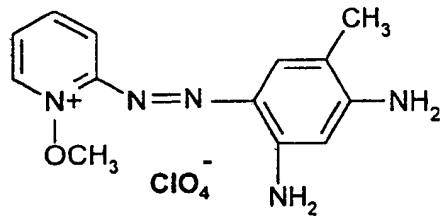
15



(IV)<sub>54</sub>

20

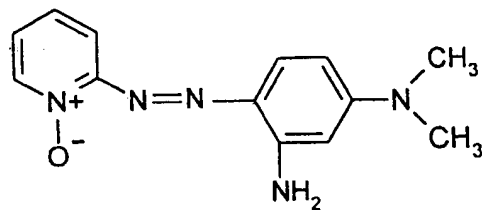
25



(IV)<sub>55</sub>

35

40



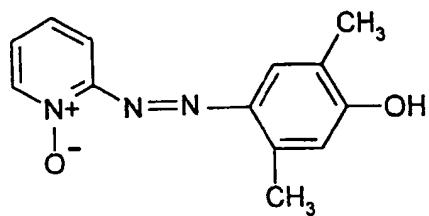
(IV)<sub>56</sub>

45

50

55

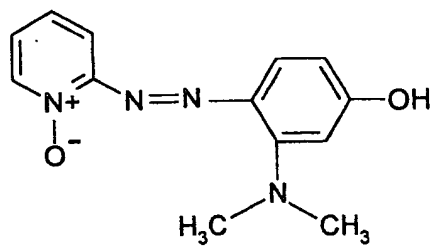
5



(IV)<sub>57</sub>

10

15

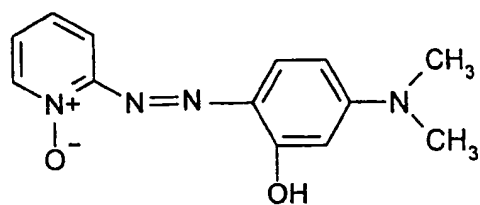


(IV)<sub>58</sub>

20

25

30

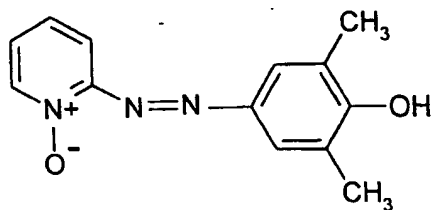


(IV)<sub>59</sub>

35

40

45



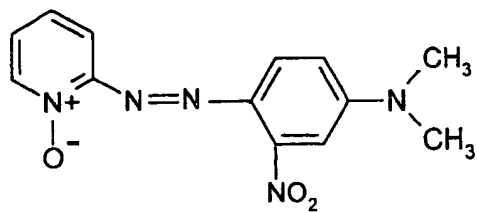
(IV)<sub>60</sub>

50

55

5

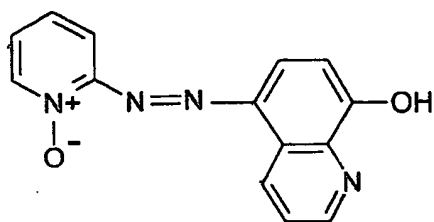
10



(IV)<sub>61</sub>

15

20

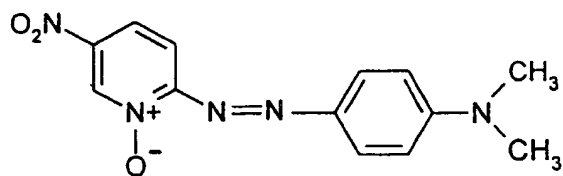


(IV)<sub>62</sub>

25

30

35

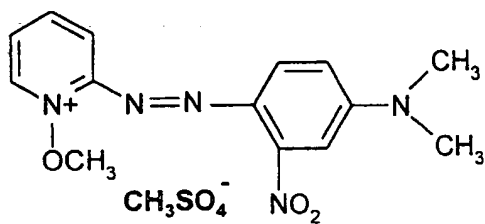


(IV)<sub>63</sub>

40

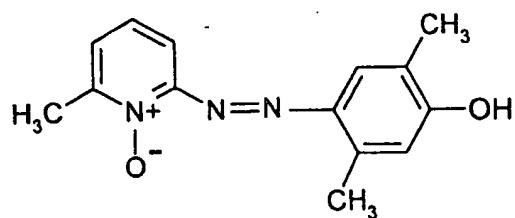
45

50

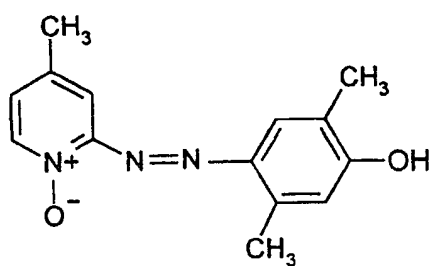


(IV)<sub>64</sub>

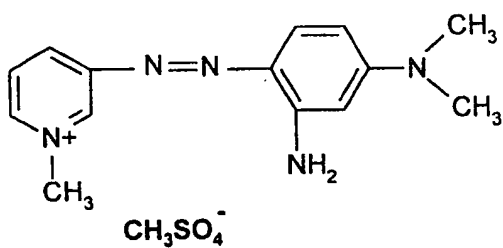
55



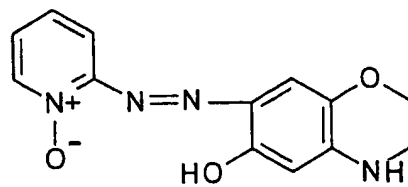
(IV)<sub>65</sub>



(IV)<sub>66</sub>

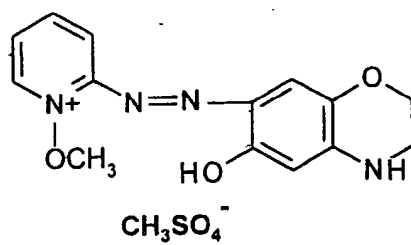


(IV)<sub>67</sub>



(IV)<sub>68</sub>

5

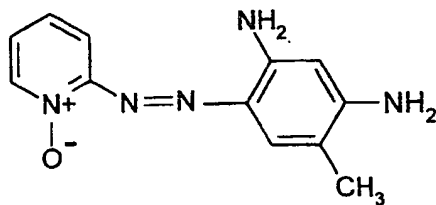


(IV)<sub>69</sub>

10

15

20

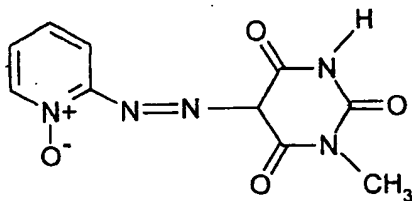


(IV)<sub>70</sub>

25

30

35

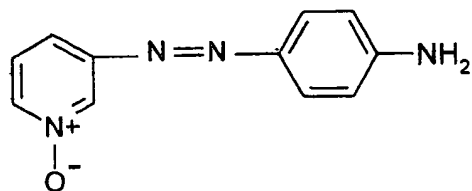


(IV)<sub>71</sub>

40

45

50

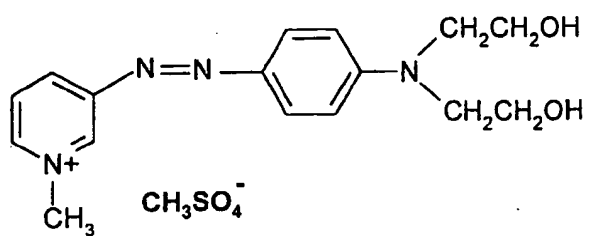


(IV)<sub>72</sub>

55

5

10

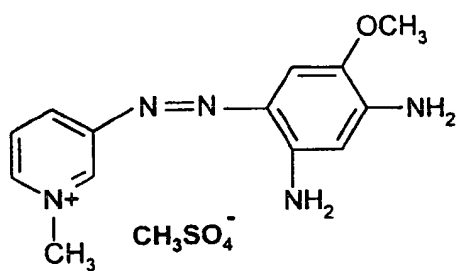


(IV)<sub>73</sub>

15

20

25



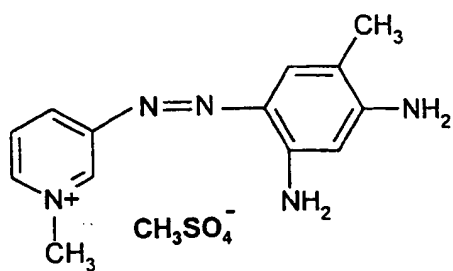
(IV)<sub>74</sub>

30

35

40

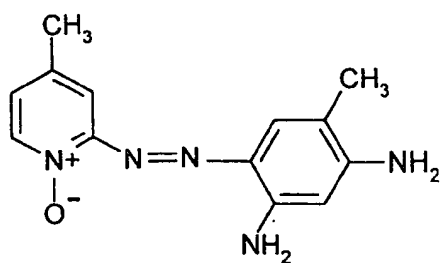
45



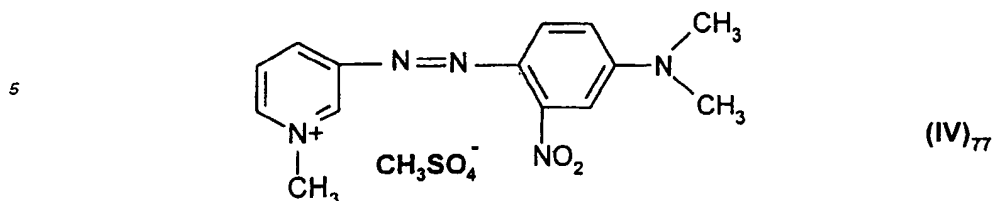
(IV)<sub>75</sub>

50

55



(IV)<sub>76</sub>



15 Le ou les colorants directs cationiques utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

(ii) Le polymère épaississant utilisable selon la présente invention est choisi dans le groupe constitué par:

- 20 (ii)<sub>1</sub> - les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse ;  
(ii)<sub>2</sub> - les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse ;  
(ii)<sub>3</sub> - les polymères amphiphiles cationiques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse ;
- 25

Les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse (ii)<sub>1</sub>, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :

- 30 (ii)<sub>1</sub>(a) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :
- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,
  - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins un groupe polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.
- 40 (ii)<sub>1</sub>(b) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits MIRACARE XC95-3 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.
- 45 (ii)<sub>1</sub>(c) les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse telle que des groupes alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, comme les produits DAPRAL T 210 et DAPRAL T 212 vendus par la société AKZO.
- (ii)<sub>1</sub>(d) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :
- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
  - les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.
- 55 (ii)<sub>1</sub>(e) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.



(ii)<sub>1</sub>(f) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

Les polymères amphiphiles anioniques (ii)<sub>2</sub> peuvent être choisis parmi ceux :

(ii)<sub>2</sub>(a) comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif éther d'allyl à chaîne grasse et de préférence parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif éther d'allyl à chaîne grasse correspond au monomère de formule (V) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl ou cycloalkyl, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone, et tout particulièrement un radical alkyl en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>.

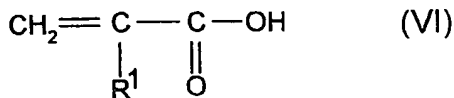
Un motif de formule (V) plus particulièrement préféré selon la présente invention est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>). Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0216479 B2.

Parmi lesdits polymères amphiphiles anioniques cités (ii)<sub>2</sub>(a), on préfère utiliser particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyls inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyl, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

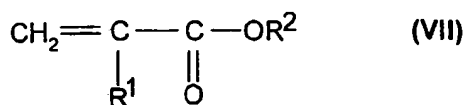
Et parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéaryl (Stearéth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

Les polymères amphiphiles anioniques (ii)<sub>2</sub> peuvent être également choisis parmi ceux :

(ii)<sub>2</sub>(b) comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif à chaîne grasse exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé, et de préférence parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (VI) suivante :



formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif à chaîne grasse de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (VII) suivante :



5

10 formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sub>2</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

Des esters d'alkyls (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

15

Des polymères amphiphiles anioniques de ce type (ii)<sub>2</sub>(b) sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

20 Des polymères amphiphiles anioniques (ii)<sub>2</sub>(b) utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent désigner plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

(i) essentiellement de l'acide acrylique et un ester de formule (VII) décrite ci-dessus dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et un agent réticulant, tels que par exemple ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif à chaîne grasse), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif à chaîne grasse), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant,

25

(ii) essentiellement de l'acide acrylique et du méthacrylate de lauryle tel que celui formé à partir de 66% en poids d'acide acrylique et 34% en poids de méthacrylate de lauryle.

30

Ledit réticulant est un monomère contenant un groupe CH<sub>2</sub>=C< avec au moins un autre groupement polymérisable dont les liaisons insaturées sont non conjuguées l'une par rapport à l'autre. On peut notamment citer les polyallyléthers tels que notamment le polyallylsucrose et le polyallylpentaérythritol.

35 Parmi lesdits polymères cités dans la classe (ii)<sub>2</sub>(b), on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.C. sous la dénomination COATEX SX. Les polymères amphiphiles cationiques (ii)<sub>3</sub> utilisés selon l'invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés.

40

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

(ii)<sub>3</sub>(a) les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

45

(ii)<sub>3</sub>(b) les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

50 Les polyacrylates à groupements latéraux aminés (ii)<sub>3</sub>(c), quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 [alcool stéarylique polyoxyéthyléné (20)].

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxycelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone.

Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

55 On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaînes grasses en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, les produits QUATRISOFT LM200, QUATRISOFT LM-X529-18-A, QUATRISOFT LM-X529-18-B (alkyle en C<sub>12</sub>) et QUATRISOFT LM-X529-8 (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C<sub>12</sub>), et CRODACEL QS (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société CRODA.

Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781-124B ou

9492-103 de la société NATIONAL STARCH.

On préfère plus particulièrement, selon la présente invention, utiliser les polymères amphiphiles de type non-ionique (ii)<sub>1</sub> et de type anionique (ii)<sub>2</sub> décrits ci-avant et plus particulièrement encore les polymères amphiphiles de classe (ii)<sub>1</sub>(a) et (ii)<sub>1</sub>(c) et de classe (ii)<sub>2</sub>(a) et (ii)<sub>2</sub>(b).

Les polymères épaississants amphiphiles de type non-ionique, anionique ou cationique utilisés dans les compositions de la présente invention sont présents de préférence à raison de 0,01 à 10% environ en poids, en particulier à raison de 0,1 à 5% environ en poids par rapport au poids total de la composition de teinture appliquée sur les fibres kératiniques.

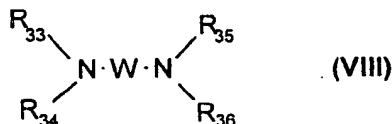
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol; les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, ainsi que les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 2 et 11 environ, et de préférence entre 5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VIII) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub> et R<sub>36</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en plus du ou des colorants directs cationiques (i) définis précédemment, contenir un ou plusieurs colorants directs additionnels qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants anthraquinoniques, les colorants naphthoquinoniques, les colorants triarylméthaniques, les colorants xanthéniques, les colorants azoïques non cationiques.

Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition tinctoriale conforme à l'invention contient, en plus du ou des colorants directs cationiques (i) une ou plusieurs bases d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques. Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du colorant direct cationique (i) et du polymère épaississant (ii) ainsi que des bases d'oxydation, un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en oeuvre le ou les colorants direct(s) cationique(s) (i) et la ou les bases d'oxydation.

Les coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classi-

quement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents tensioactifs, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents filtrants, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Elle peut être obtenue par mélange extemporané d'une composition, éventuellement pulvérulente, contenant le ou les colorants directs cationiques avec une composition contenant le polymère épaississant particulier.

Lorsque l'association du colorant direct cationique (i) et du polymère épaississant (ii) selon l'invention est utilisée dans une composition destinée à la teinture d'oxydation (une ou plusieurs bases d'oxydation sont alors utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs) ou lorsqu'elle est utilisée dans une composition destinée à la teinture directe éclaircissante, alors la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme en outre au moins un agent oxydant, choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases et les oxydoréductases à deux électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon une première variante de ce procédé de teinture conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

Selon une deuxième variante de ce procédé de teinture conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.

Selon une forme de réalisation particulière de ce procédé de teinture, et lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins une base d'oxydation et au moins un agent oxydant, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A1) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini précédemment et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B1) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A1) ou la composition (B1) contenant le polymère épaississant (ii) tel que défini précédemment.

Selon une autre forme de réalisation particulière de ce procédé de teinture, et lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un agent oxydant, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A2) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B2) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A2) ou la composition (B2) contenant le polymère épaississant tel que défini précédemment.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A1) ou (A2) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B1) ou (B2) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

[0009] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

### EXEMPLES 1 à 3 :

[0010] On a préparé les trois compositions de teinture directe réunies dans le tableau suivant :

(toutes teneurs exprimées en grammes)

		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
5	Colorant direct cationique de formule (I1)	0,2		
	Colorant direct cationique de formule (I14)		0,2	
	Colorant direct cationique de formule IV(27)			0,1
10	Diuréthane (HMD) d'alcools C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> oxyéthylénés (66OE) et oxypropylénés (14OP), vendu sous la dénomination DAPRAL T212 par la société AKZO	1,0 MA*		
15	Terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth 10 allyl éther réticulé vendu en émulsion à 30% poids sous la dénomination SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOID		1,0 MA*	
	Copolymère acide acrylique/acrylate d'alkyle C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> réticulé vendu sous la dénomination PEMULEN TR1 par la			
	société GOODRICH			1,0 MA*
20	Ethanol	10	10	10
	2-amino-2-méthyl-1-propanol qsp	pH 9	pH 9	pH 9
	Eau déminéralisée qsp	100	100	100

MA\* désigne Matière Active

25

[0011] Les compositions ci-dessus ont été appliquées chacune pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

[0012] Les mèches ont été teintées dans les nuances suivantes :

30

Exemples	Nuances obtenues
1	Rouge puissant
2	Orangé puissant
3	Pourpre puissant

35

## Revendications

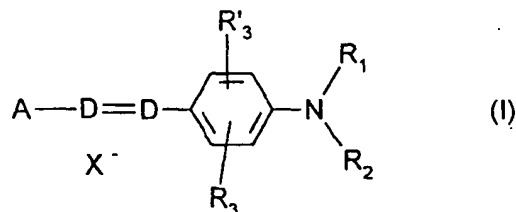
40

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins composé choisi parmi ceux de formules (I), (II), (III), (III'), (IV) suivantes :

45

a) les composés de formule (I) suivante :

50



55

dans laquelle :

# EP 0 970 684 A1

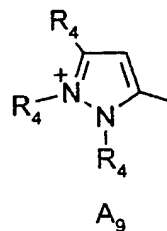
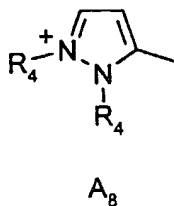
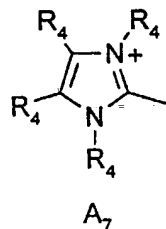
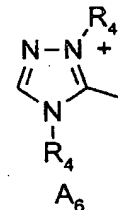
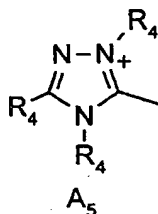
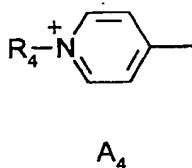
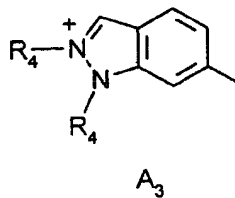
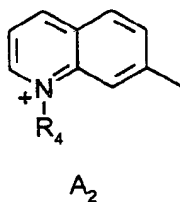
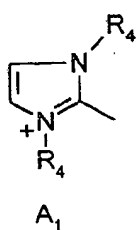
D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

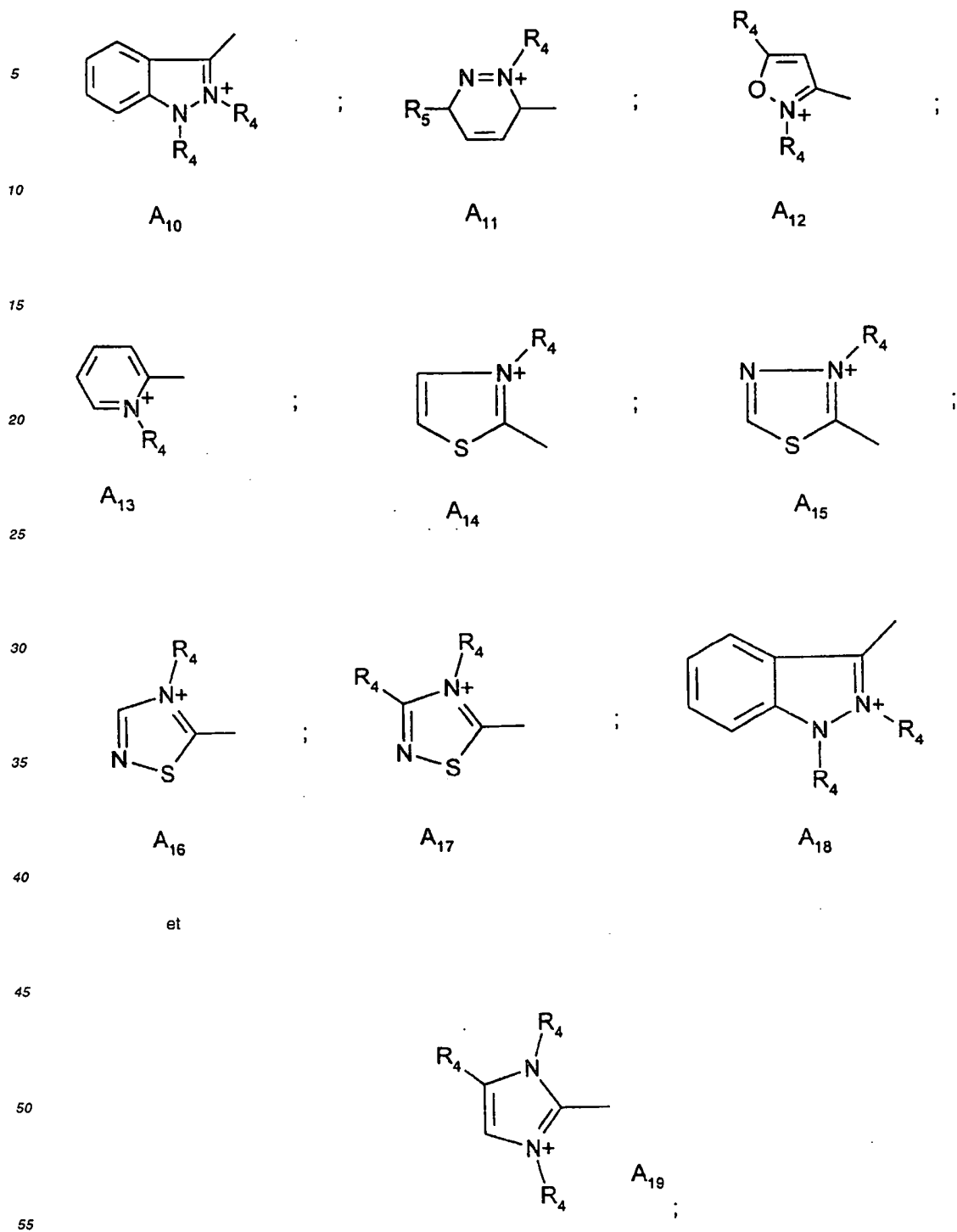
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH<sub>2</sub> ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical 4'-aminophényle,

R<sub>3</sub> et R<sub>3</sub>', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou acétyloxy,

X<sup>-</sup> représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

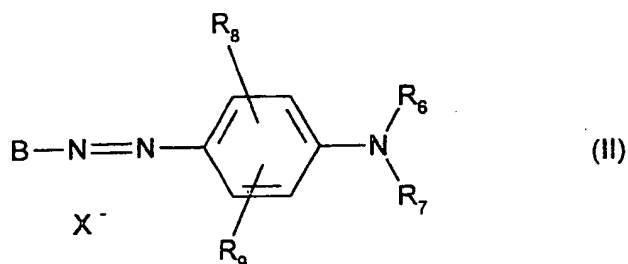




dans lesquelles  $R_4$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  pouvant être substitué par un radical hydroxyle

et  $R_5$  représente un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente  $A_4$  ou  $A_{13}$  et que  $R_3$  est différent d'un radical alcoxy, alors  $R_1$  et  $R_2$  ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

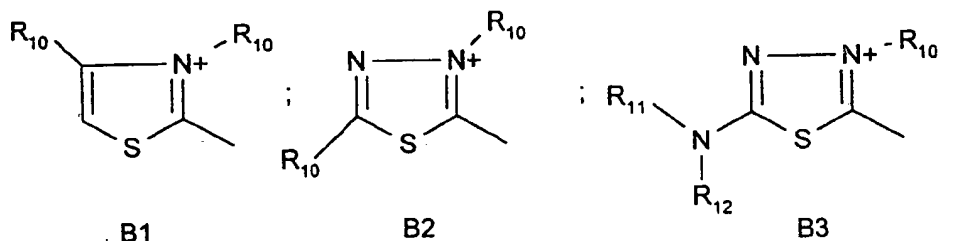
$R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

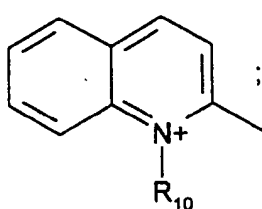
$R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

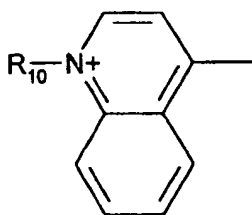
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



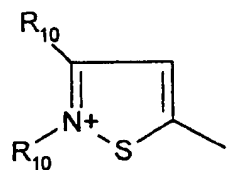




B4



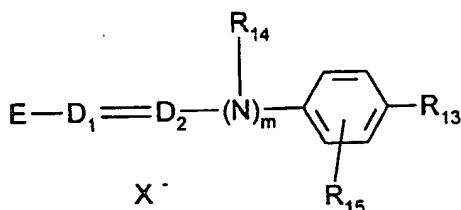
B5



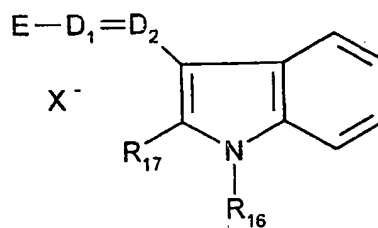
B6

dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



(III)



(III')

dans lesquelles :

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

$R_{18}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$D_1$  et  $D_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement  $-CH$ ,

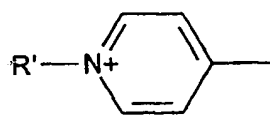
$m = 0$  ou  $1$ ,

étant entendu que lorsque  $R_{13}$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement  $-CH$  et  $m = 0$ ,

$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

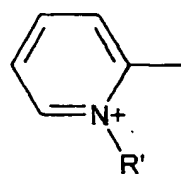
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :

5



E1

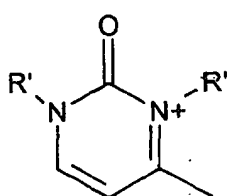
;



E2

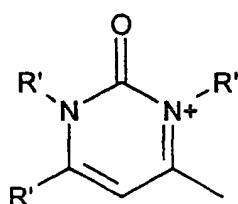
;

10



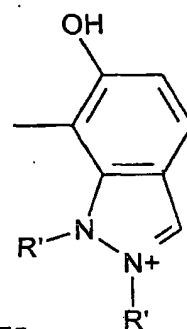
E3

;



E4

;

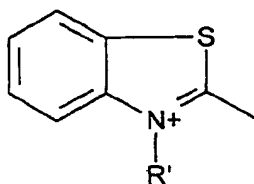


E5

;

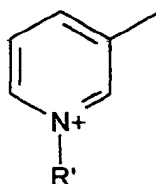
25

30



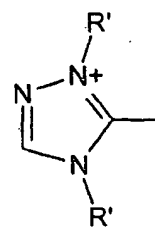
E6

;



E7

et



E8

;

40

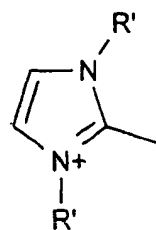
dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

45

lorsque m = 0 et que D<sub>1</sub> représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

50

E9

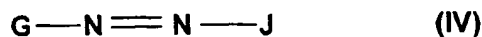


;

55

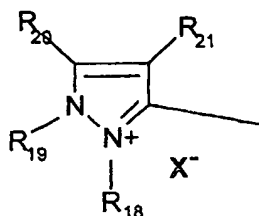
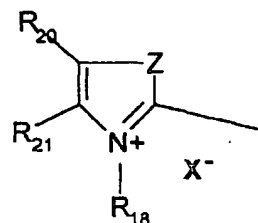
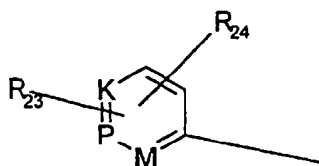
dans laquelle R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

d) les composés de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

le symbole G représente un groupement choisi parmi les structures G<sub>1</sub> à G<sub>3</sub> suivantes :

G<sub>1</sub>G<sub>2</sub>G<sub>3</sub>

structures G<sub>1</sub> à G<sub>3</sub> dans lesquelles,

R<sub>18</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;

R<sub>19</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical phényle ;

R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle, ou forment ensemble dans G<sub>1</sub> un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou NO<sub>2</sub>, ou forment ensemble dans G<sub>2</sub> un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou NO<sub>2</sub> ;

R<sub>20</sub> peut désigner en outre un atome d'hydrogène ;

Z désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NR<sub>19</sub> ;

M représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou -NR<sub>22</sub>(X)<sub>r</sub> ;

K représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou -NR<sub>22</sub>(X)<sub>r</sub> ;

P représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou -NR<sub>22</sub>(X)<sub>r</sub> ; r désigne zéro ou 1 ;

R<sub>22</sub> représente un atome O<sup>•</sup>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

R<sub>23</sub> et R<sub>24</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical -NO<sub>2</sub> ;

X<sup>-</sup> représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate ;

sous réserve que,

si  $R_{22}$  désigne  $O^-$ , alors  $r$  désigne zéro;

si  $K$  ou  $P$  ou  $M$  désignent  $-N\text{-alkyle } C_1\text{-}C_4 \text{ } X^-$ , alors  $R_{23}$  ou  $R_{24}$  est différent d'un atome d'hydrogène;

si  $K$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_n$ , alors  $M = P = -CH, -CR$ ;

si  $M$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_n$ , alors  $K = P = -CH, -CR$ ;

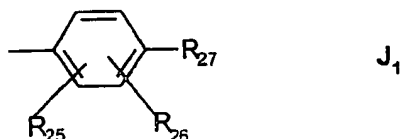
si  $P$  désigne  $-NR_{22}(X^-)_n$ , alors  $K = M$  et désignent  $-CH$  ou  $-CR$ ;

si  $Z$  désigne un atome de soufre avec  $R_{21}$  désignant alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , alors  $R_{20}$  est différent d'un atome d'hydrogène;

si  $Z$  désigne  $-NR_{22}$  avec  $R_{19}$  désignant alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , alors au moins l'un des radicaux  $R_{18}$ ,  $R_{20}$  ou  $R_{21}$  de  $G_2$  est différent d'un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ ;

le symbole  $J$  représente :

- (a) un groupement de structure  $J_1$  suivante :



structure  $J_1$  dans laquelle,

$R_{25}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , alcoxy en  $C_1\text{-}C_4$ , un radical  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-NHR_{28}$ ,  $-NR_{29}R_{30}$ ,  $-NHCOalkyle$  en  $C_1\text{-}C_4$ , ou forme avec  $R_{26}$  un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

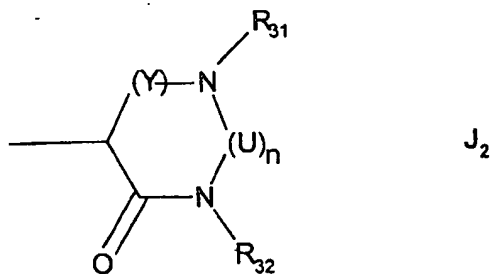
$R_{26}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , alcoxy en  $C_1\text{-}C_4$ , ou forme avec  $R_{27}$  ou  $R_{28}$  un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;

$R_{27}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , un radical  $-OH$ , un radical  $-NHR_{28}$ , un radical  $-NR_{29}R_{30}$ ;

$R_{28}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2\text{-}C_4$ , un radical phényle;

$R_{29}$  et  $R_{30}$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2\text{-}C_4$ ;

- (b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes et/ou des groupements carbonylés et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1\text{-}C_4$ , amino ou phényle, et notamment un groupement de structure  $J_2$  suivante :

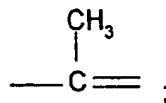


structure  $J_2$  dans laquelle,

# EP 0 970 684 A1

R<sub>31</sub> et R<sub>32</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle;

Y désigne le radical -CO- ou le radical



n = 0 ou 1, avec, lorsque n désigne 1, U désigne le radical -CO-.

ladite composition étant caractérisée par le fait qu'elle contient en outre

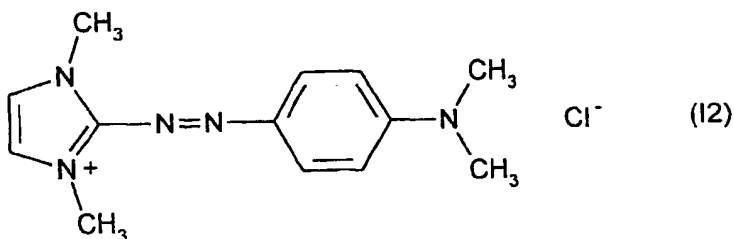
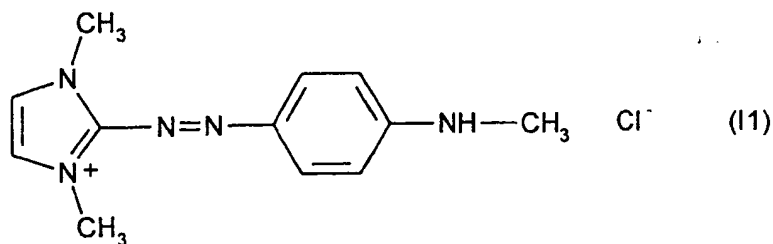
(ii) au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe comprenant :

(ii)<sub>1</sub> - les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse ;

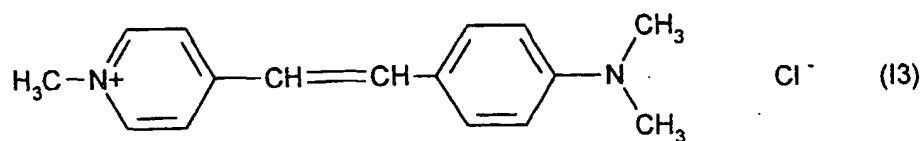
(ii)<sub>2</sub> - les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse ;

(ii)<sub>3</sub> - les polymères amphiphiles cationiques comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse ;

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I54) suivantes:

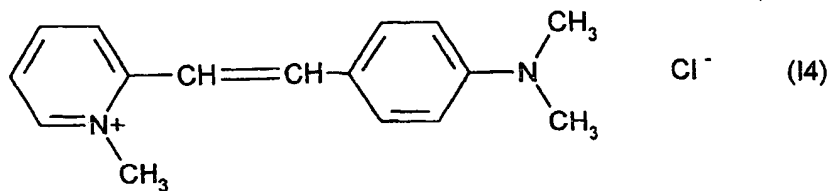


5



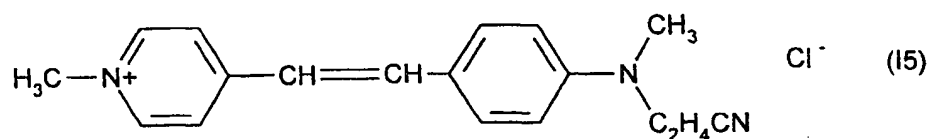
10

15



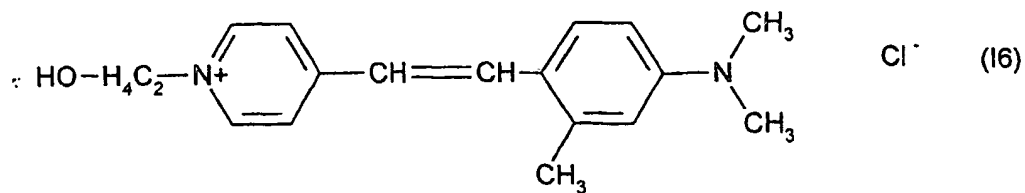
20

25



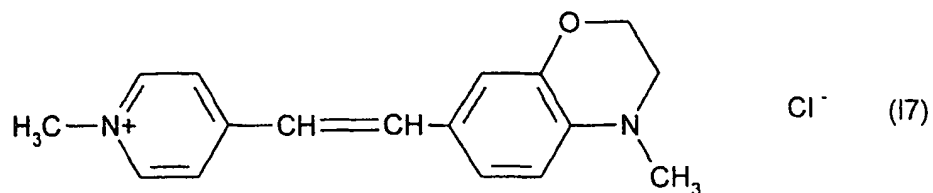
30

35



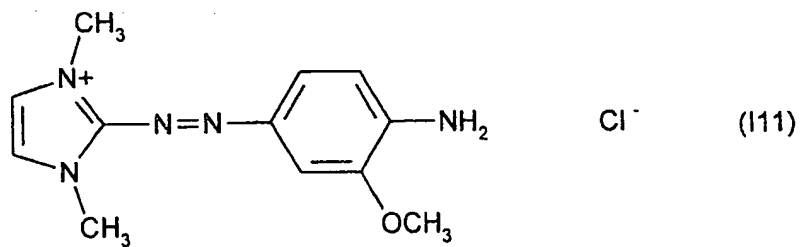
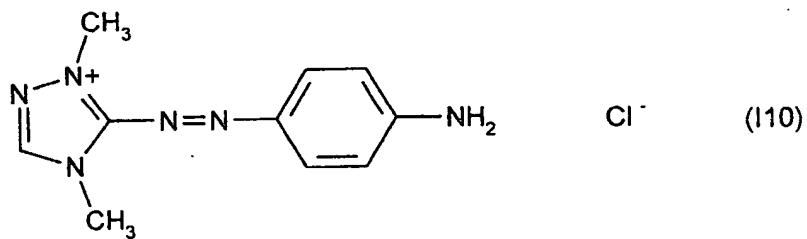
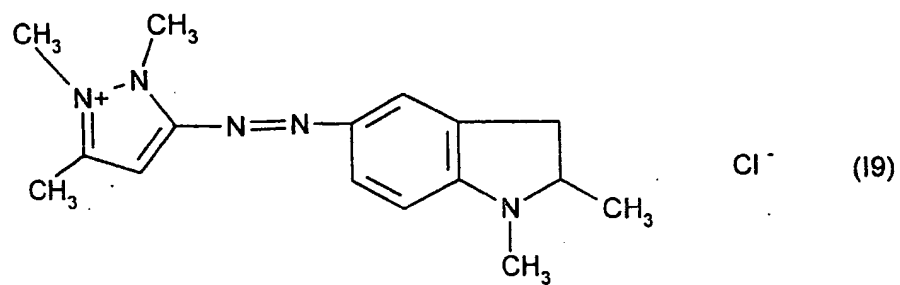
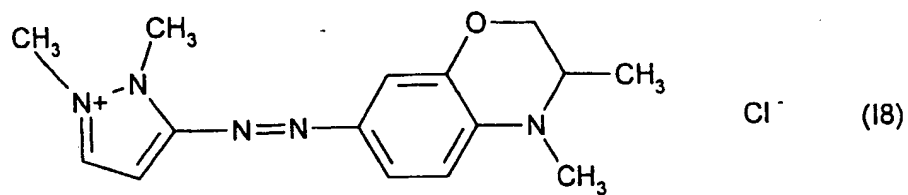
40

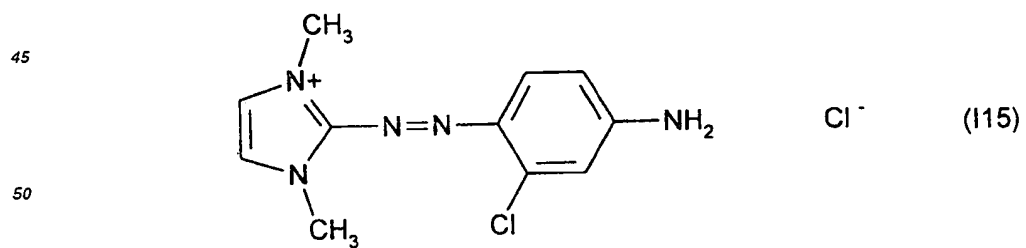
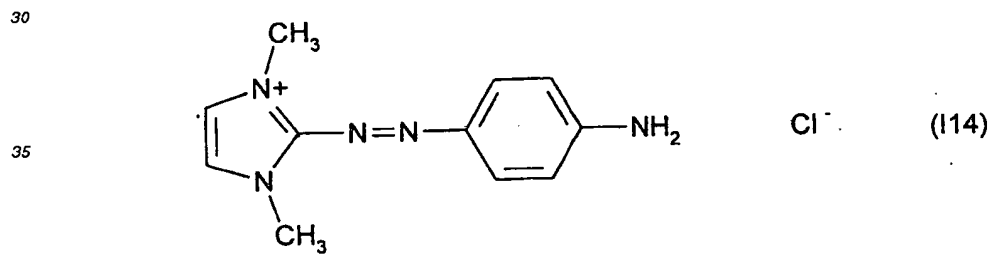
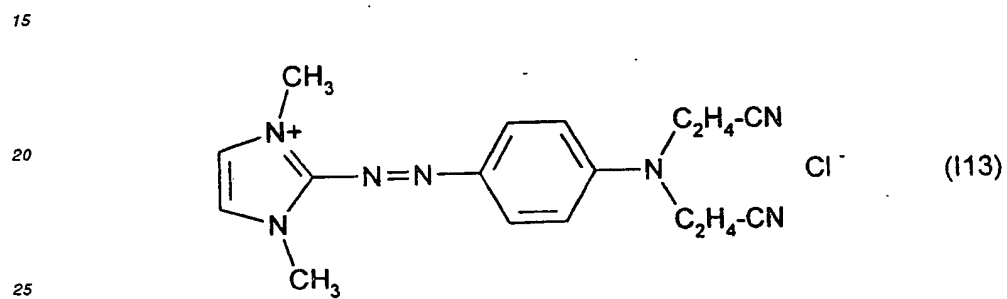
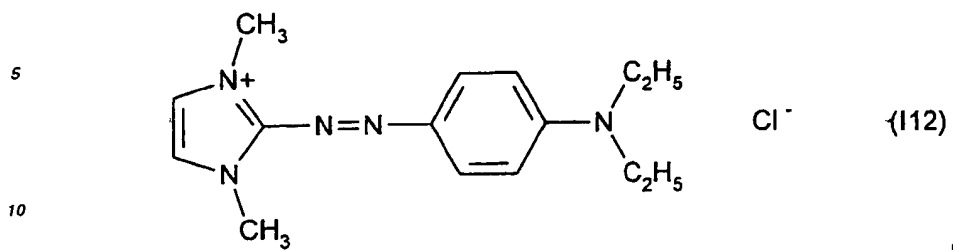
45



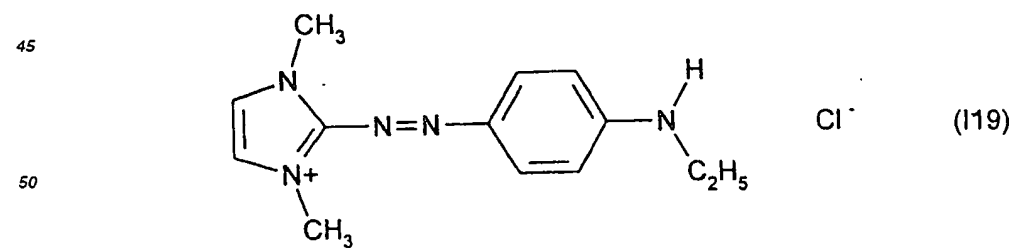
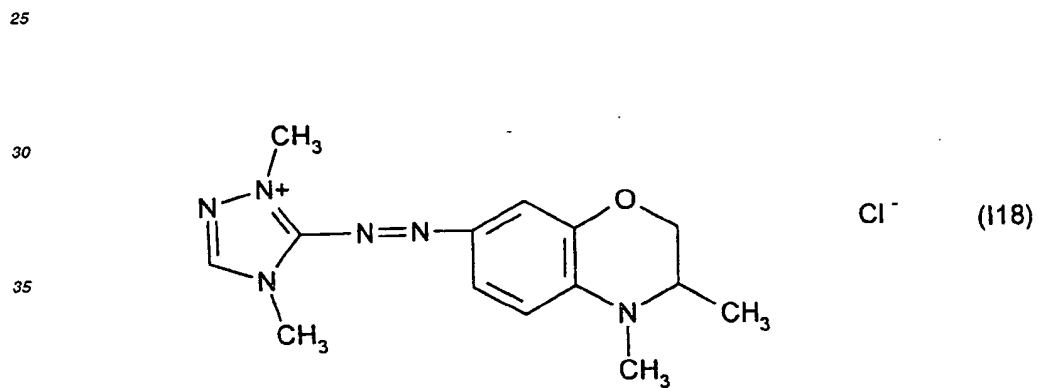
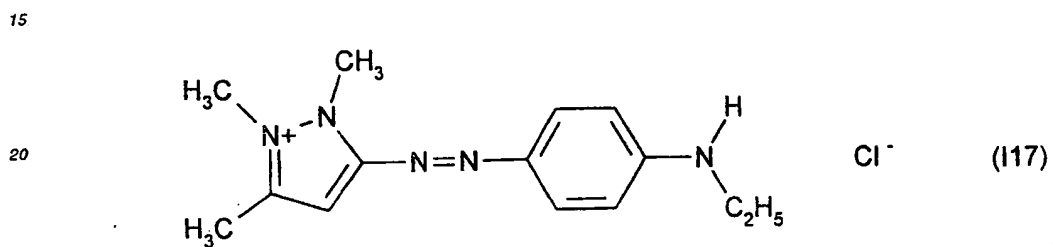
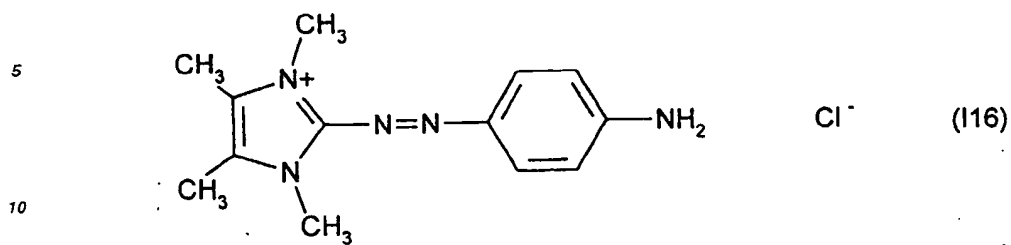
50

55

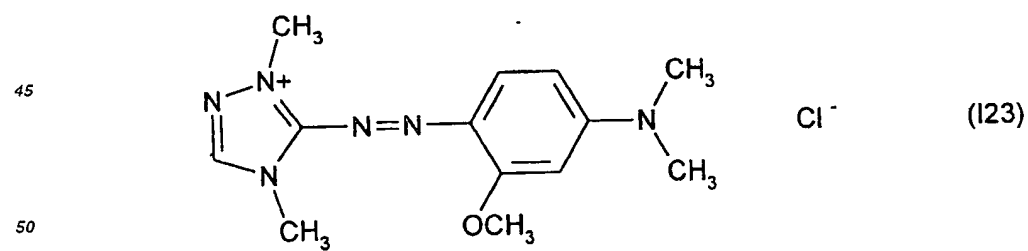
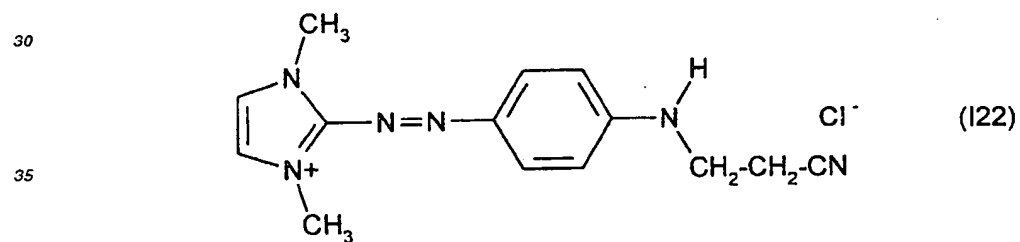
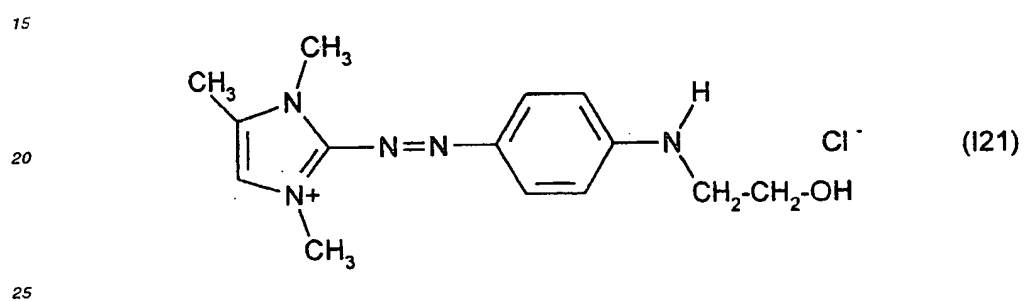
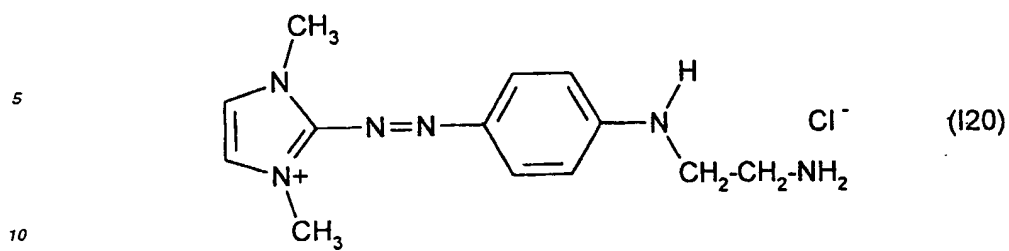


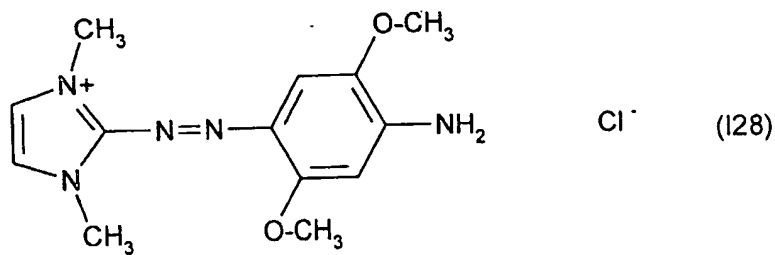
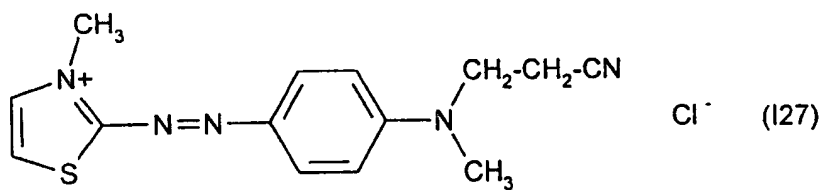
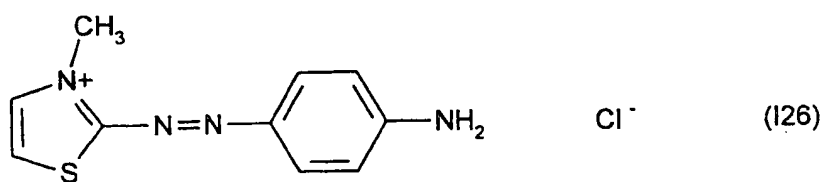
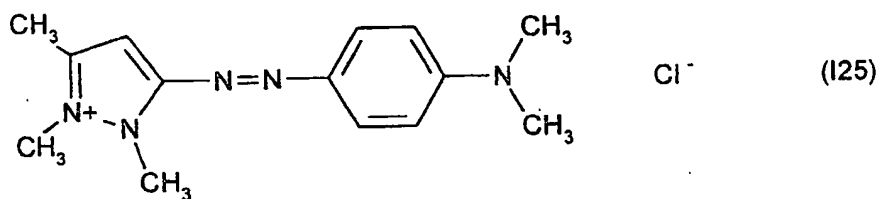
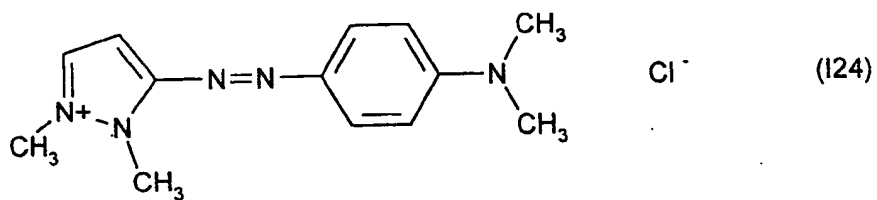


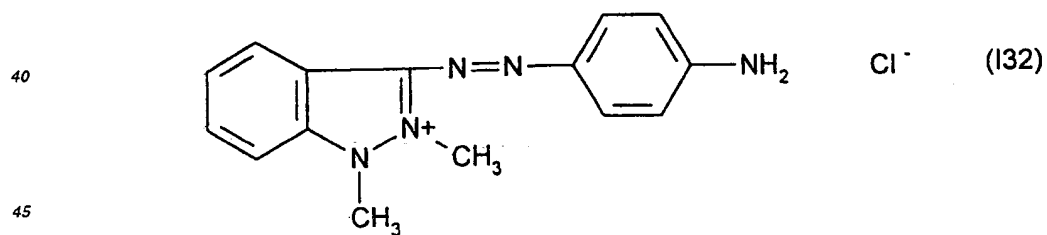
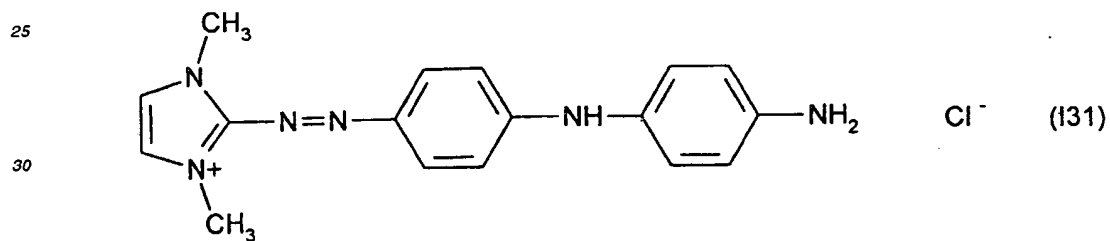
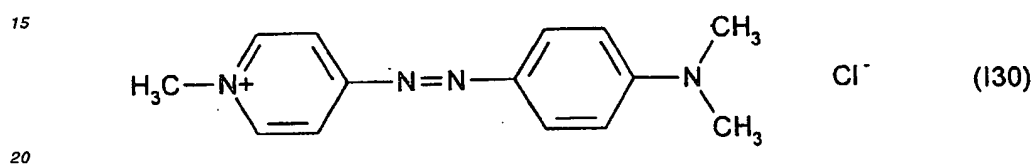
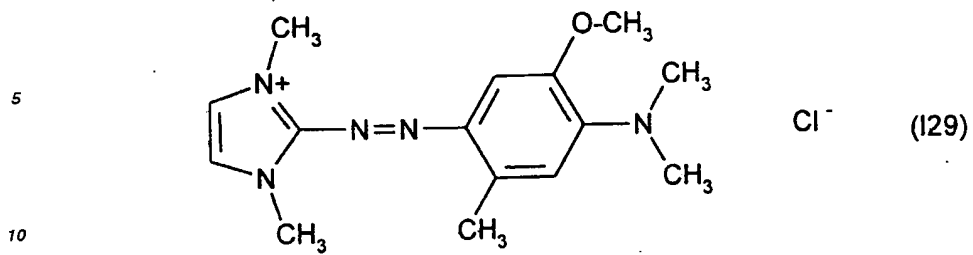




55

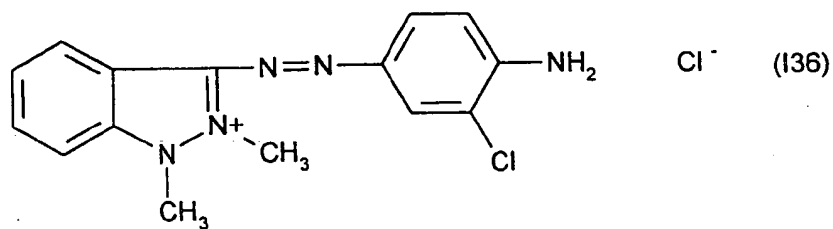
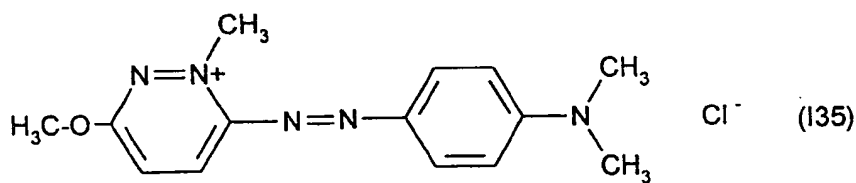
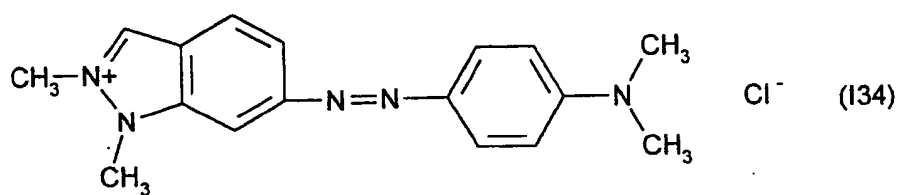
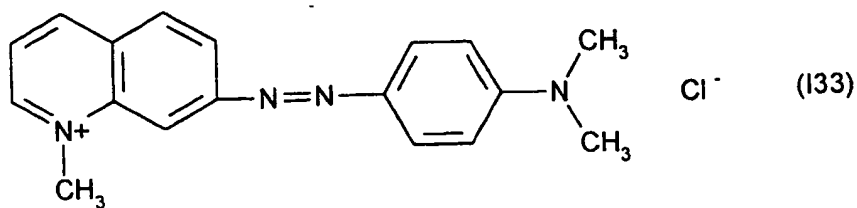


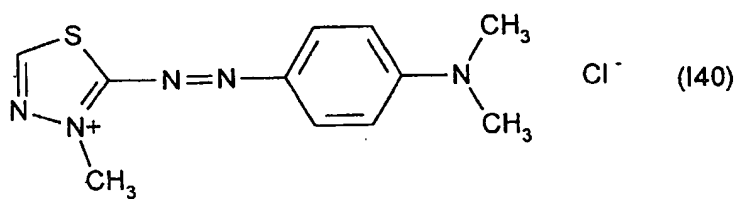
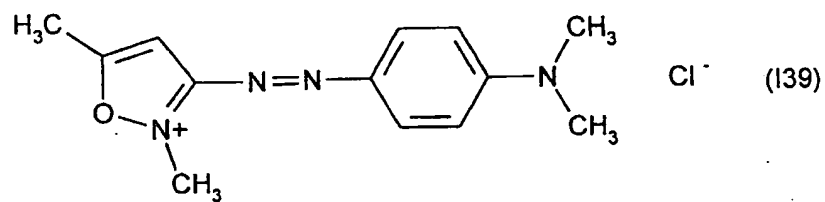
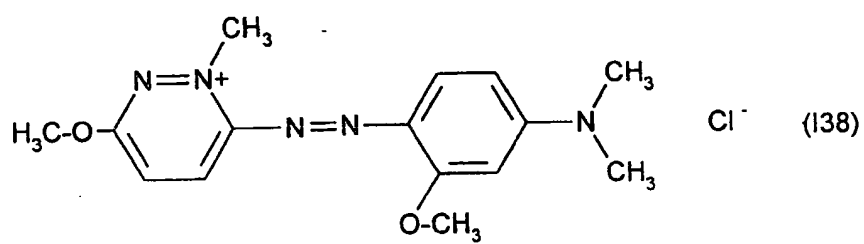
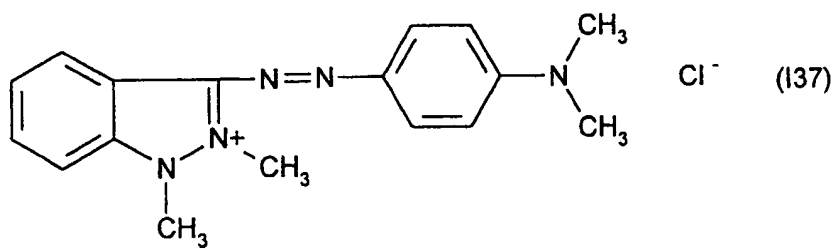


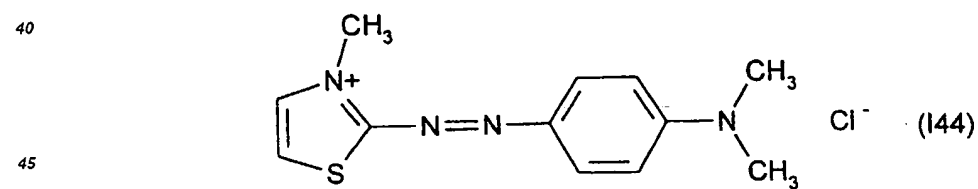
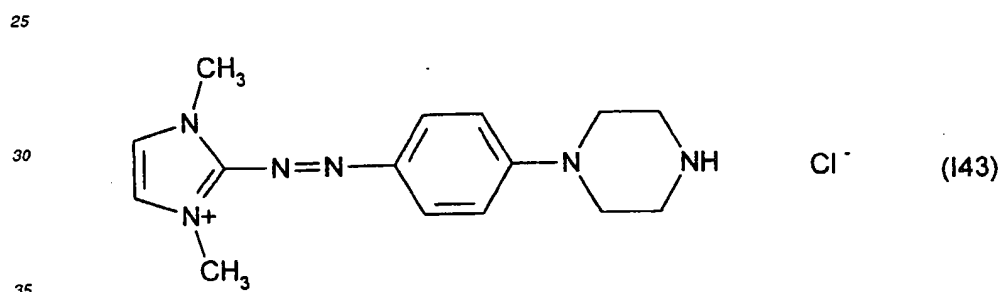
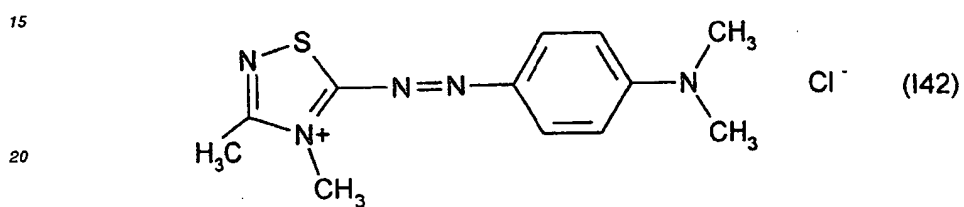
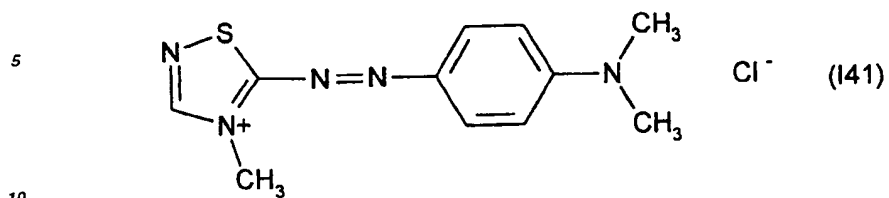


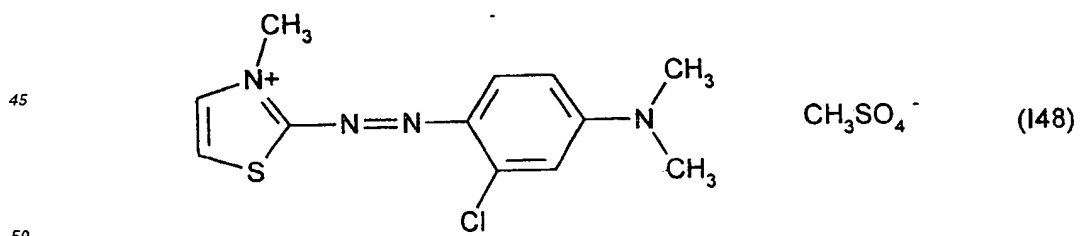
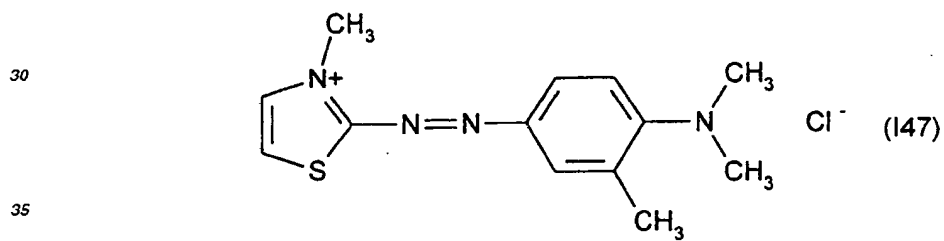
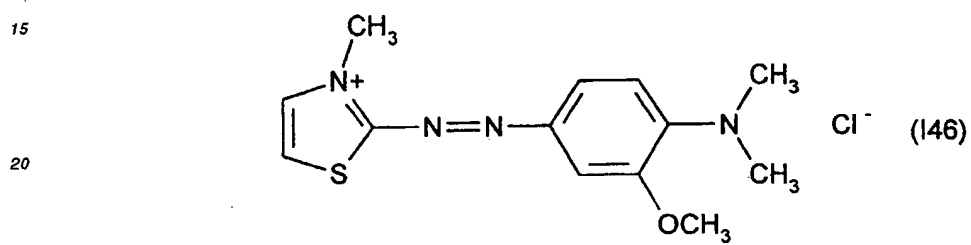
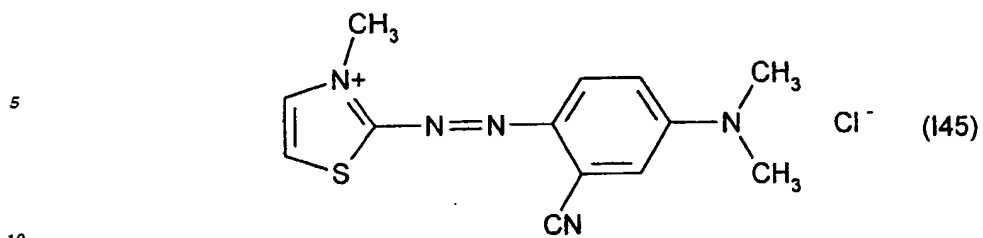
50

55



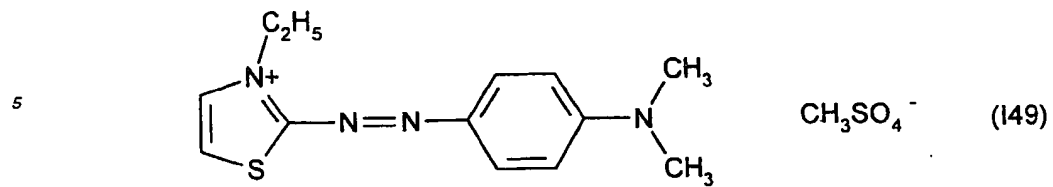




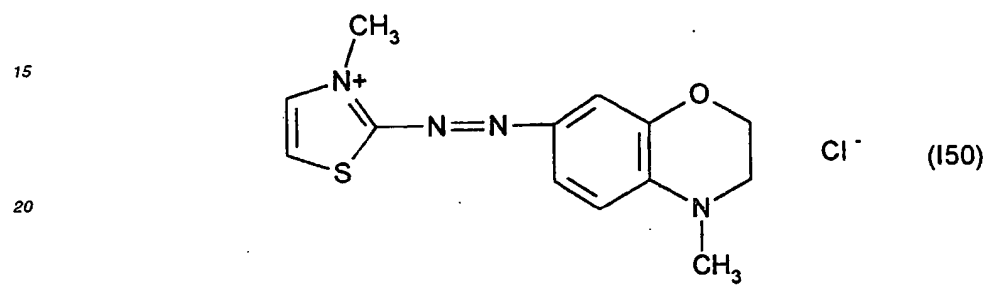


55

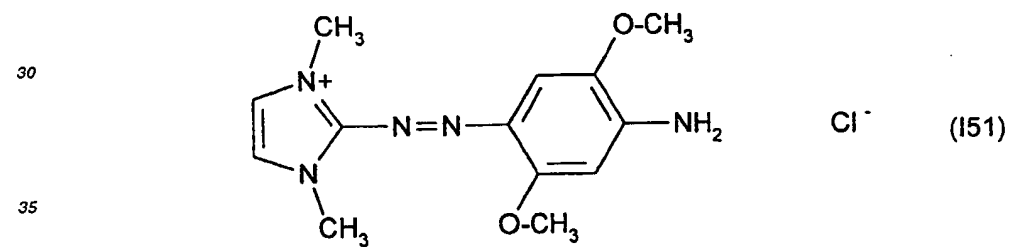




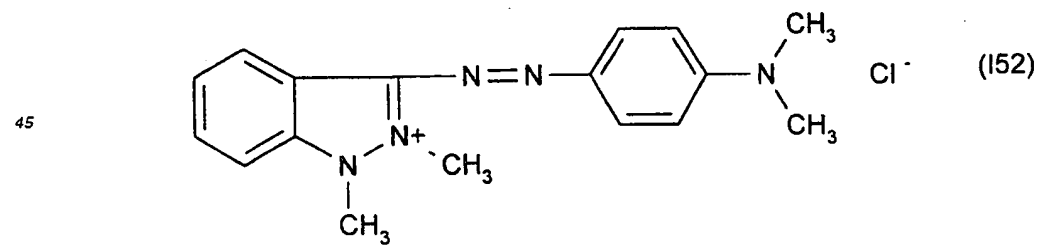
10



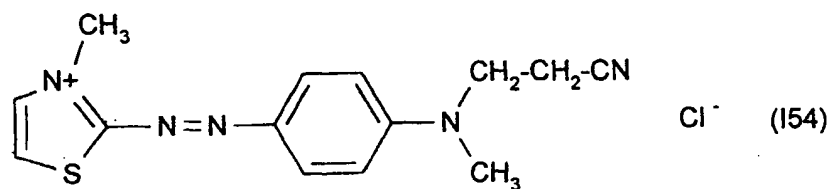
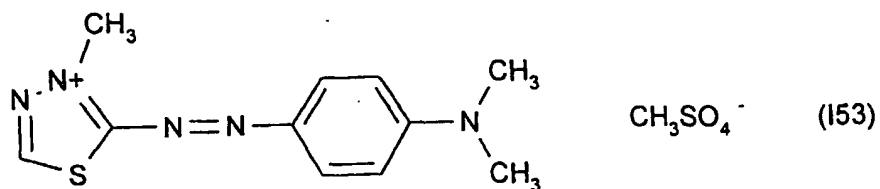
25



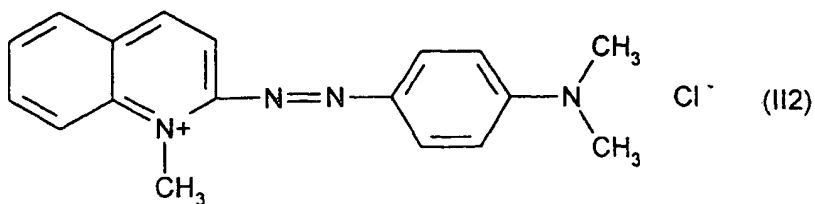
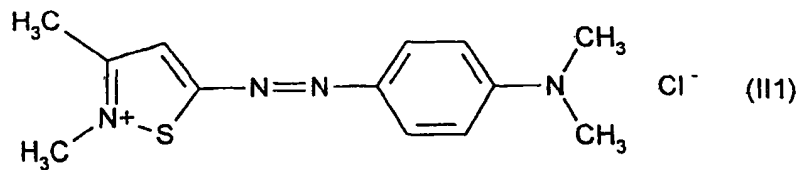
40

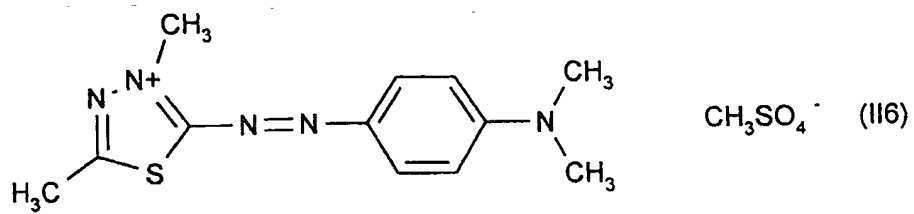
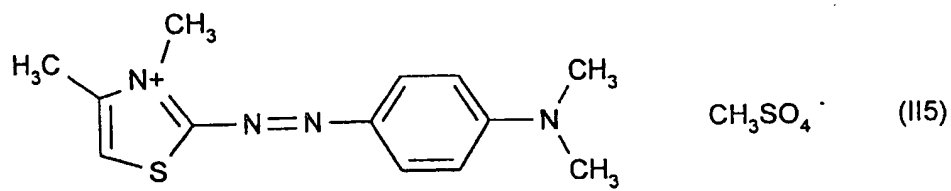
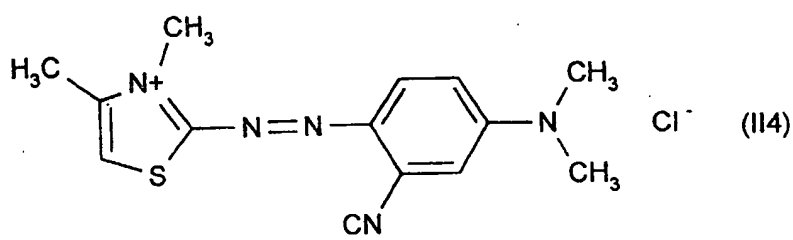
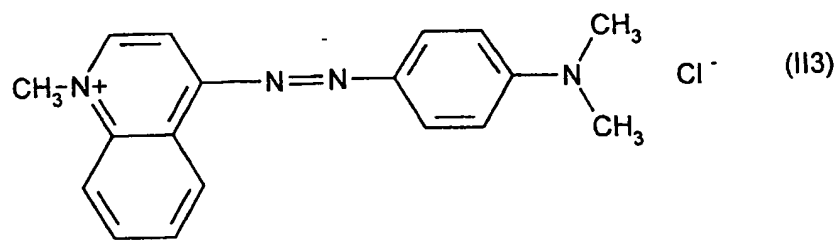


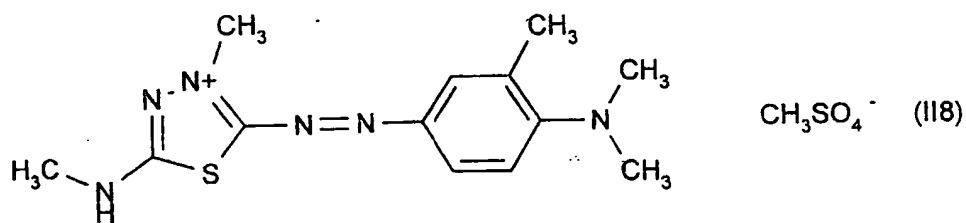
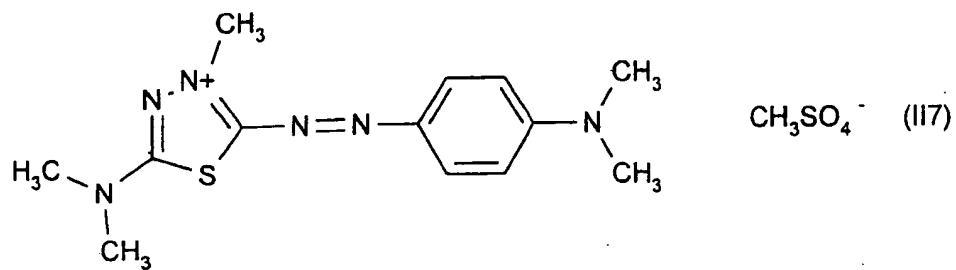
55



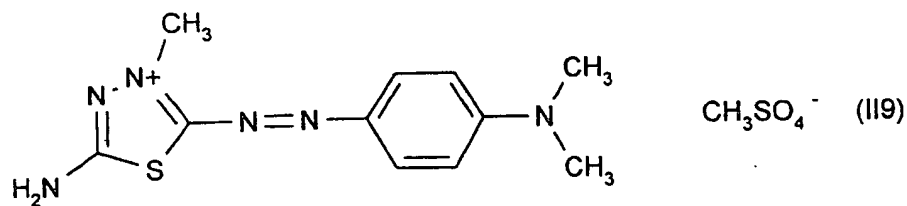
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques répondent aux structures (I1), (I2), (I14), et (I31).
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II9) suivantes :



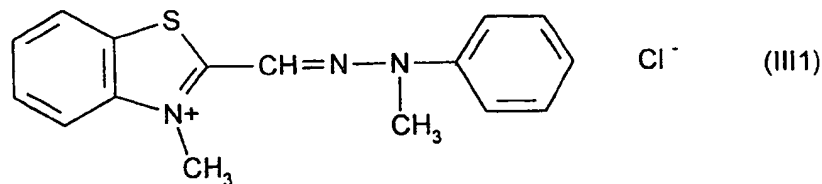


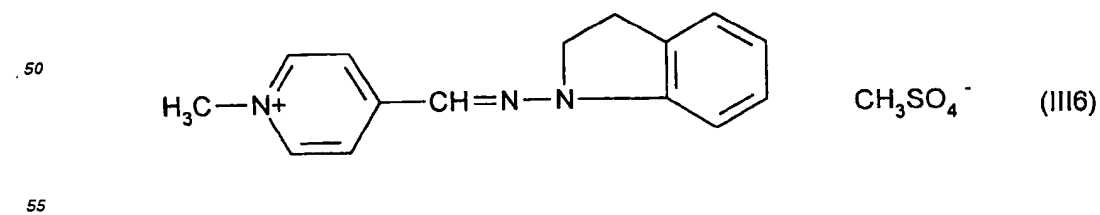
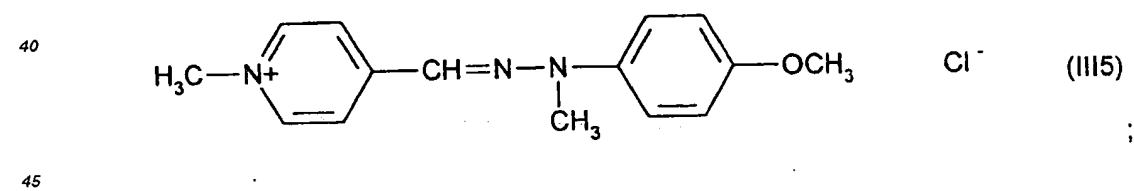
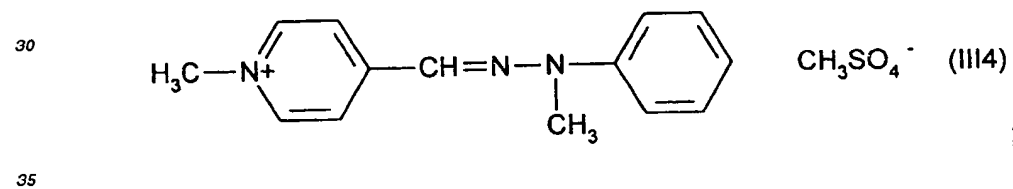
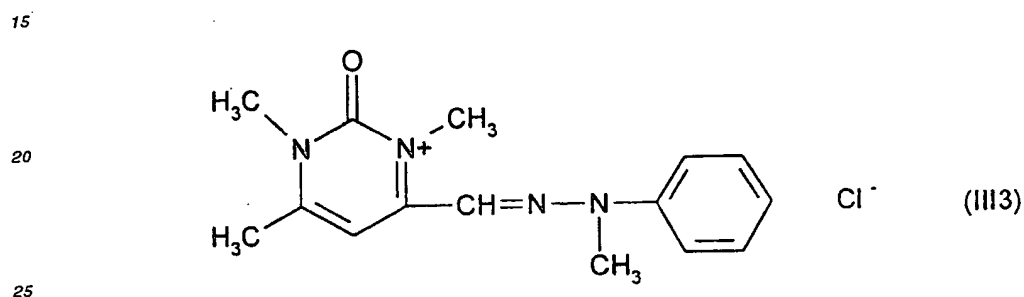
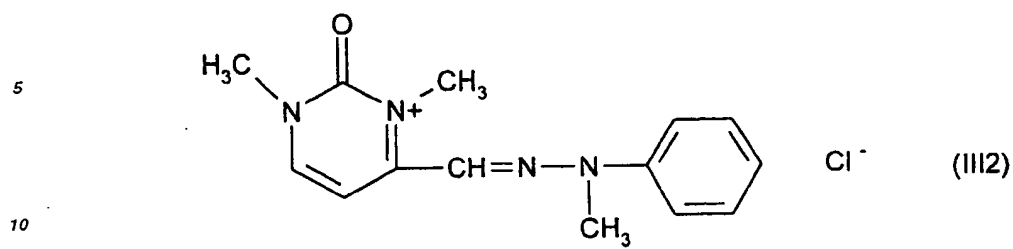


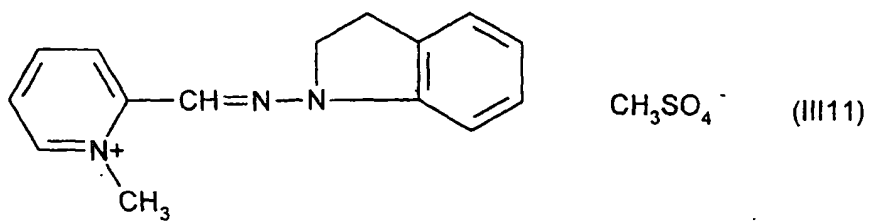
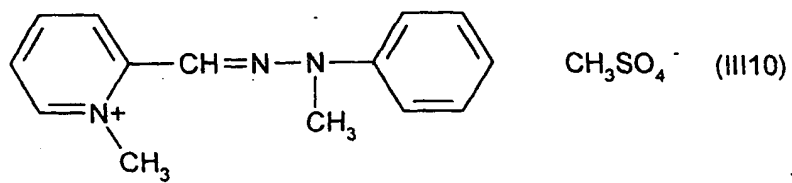
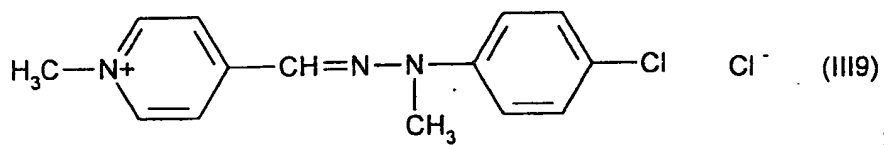
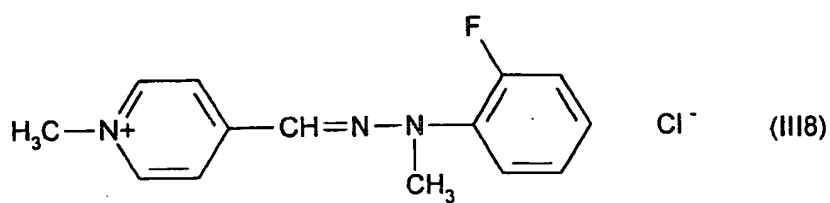
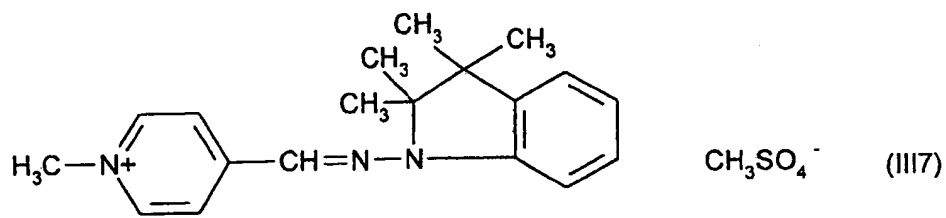
et

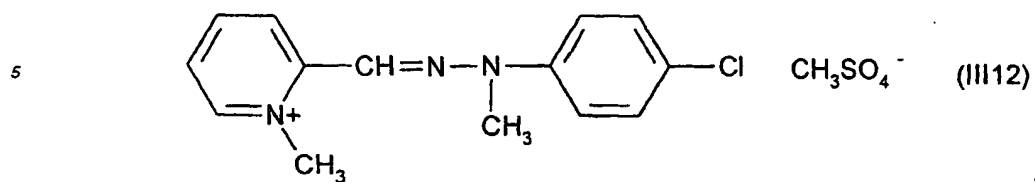


5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

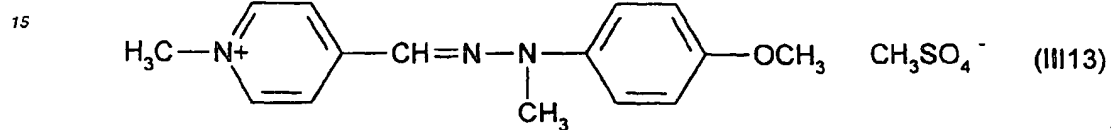




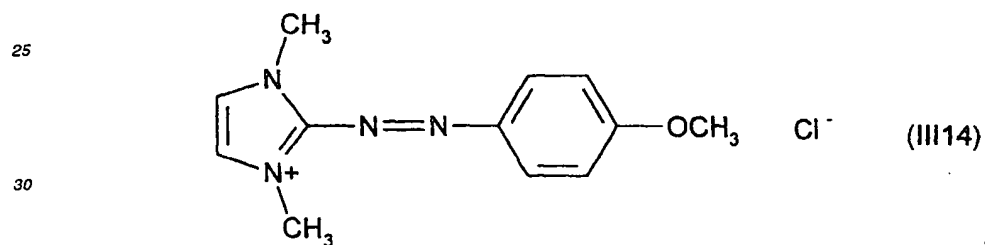




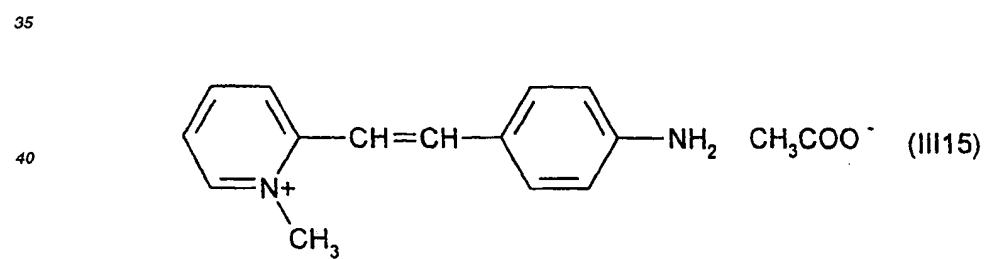
10



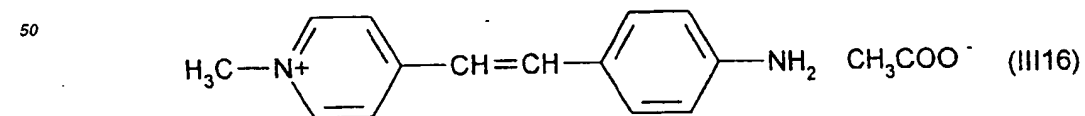
20



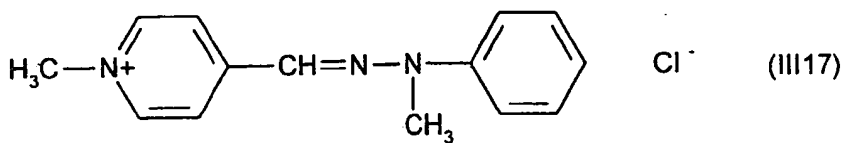
30



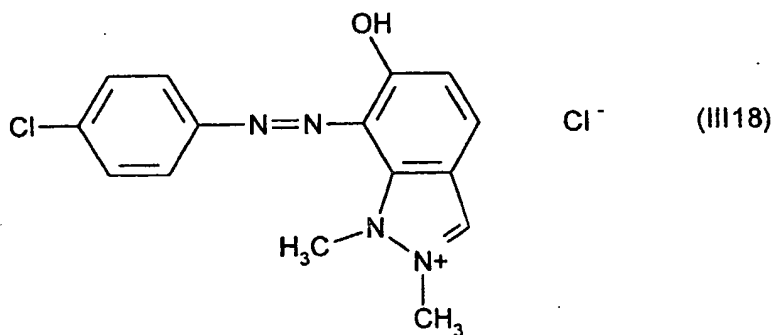
45



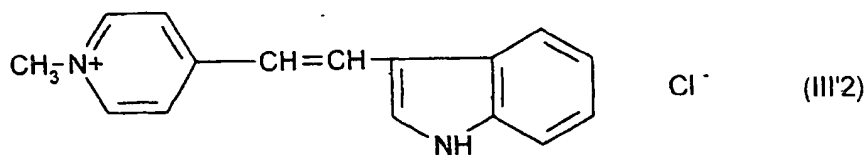
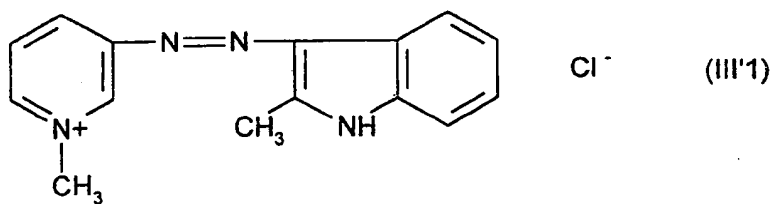
55



10 et

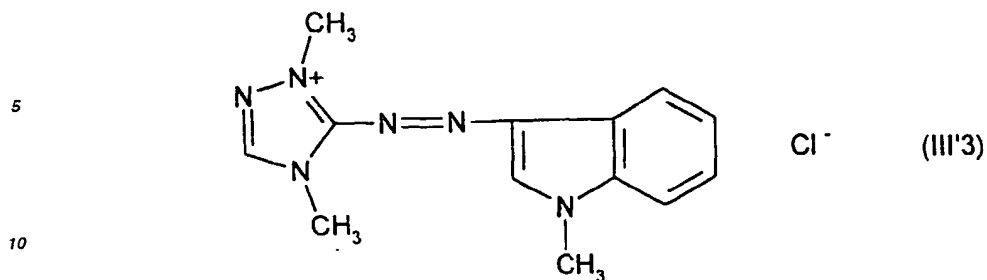


- 30 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III'4), (III'5) et (III'13).
7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :

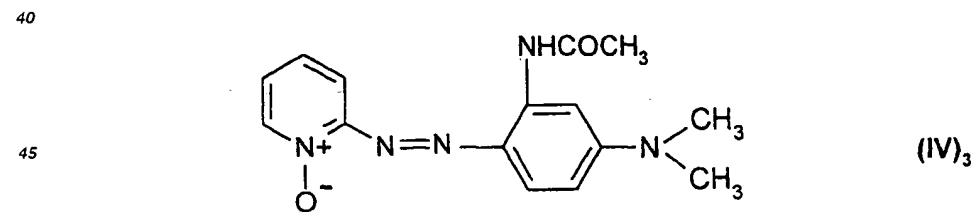
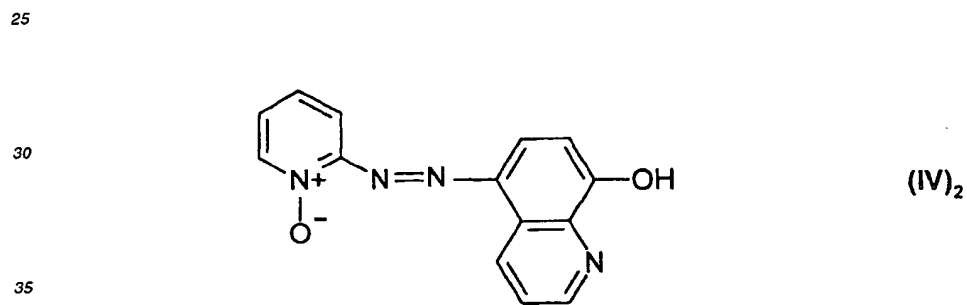
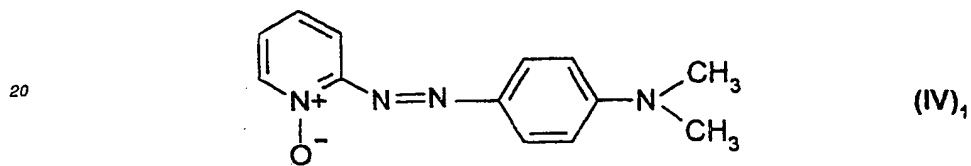


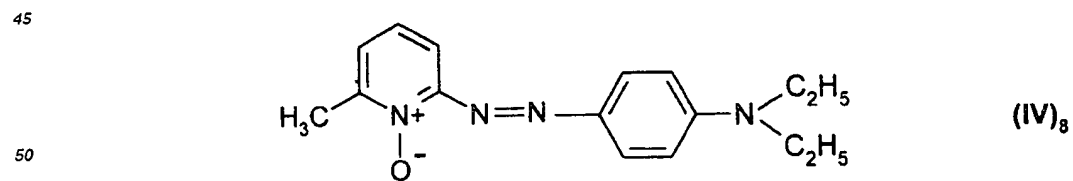
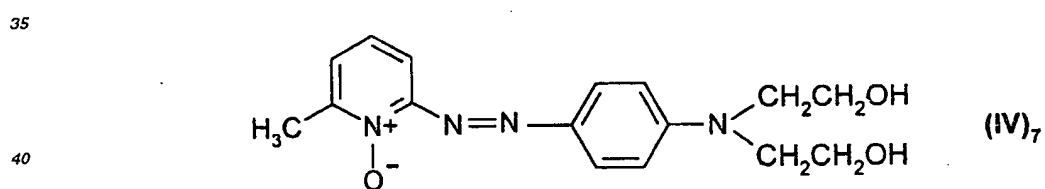
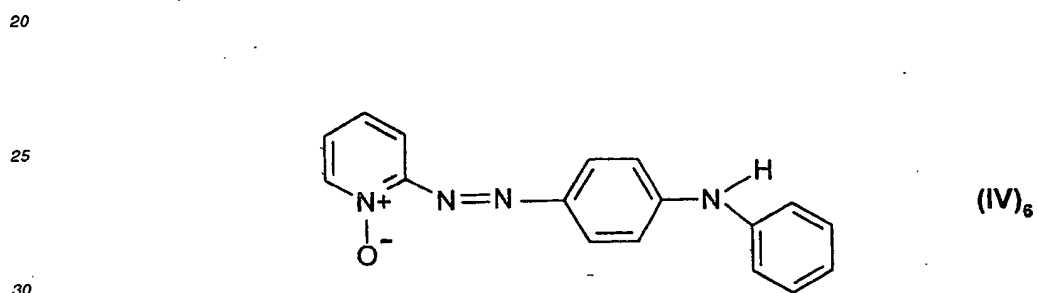
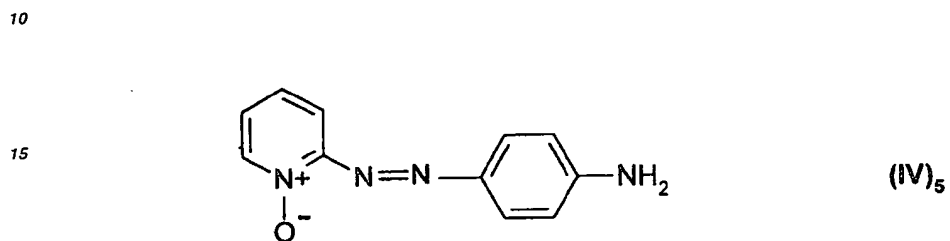
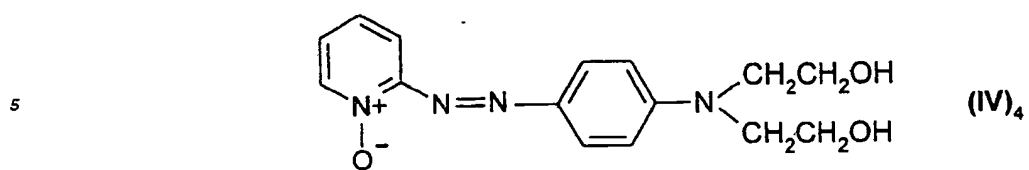
55 et

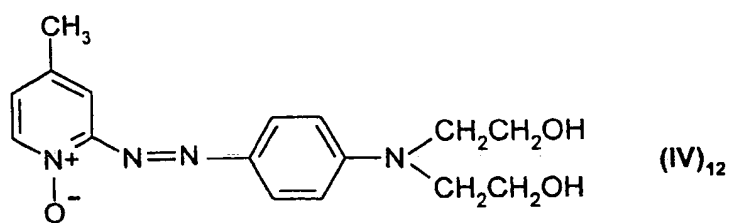
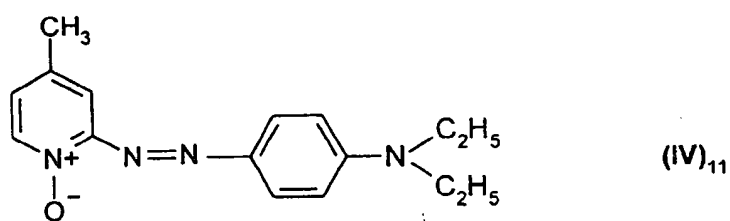
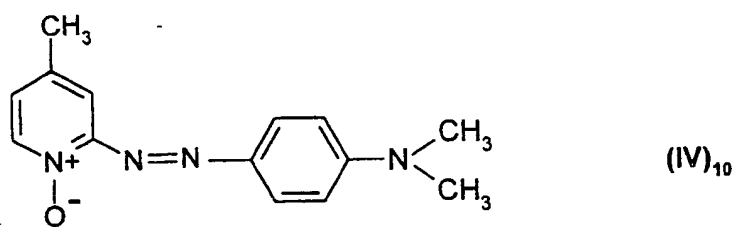
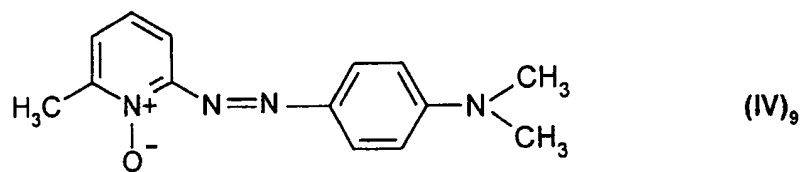




- 15 8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (IV) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (IV)<sub>1</sub> à (IV)<sub>77</sub> suivantes :







5

10

15

20

25

30

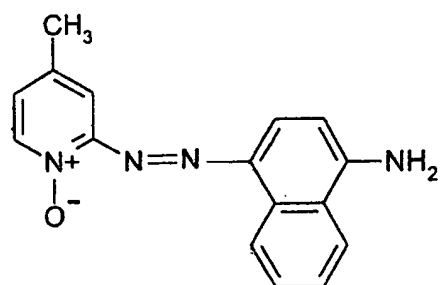
35

40

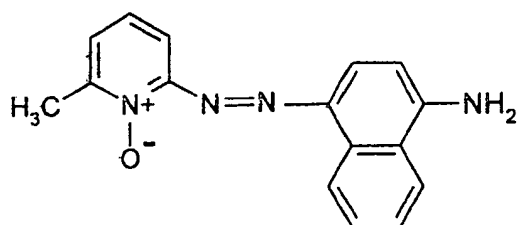
45

50

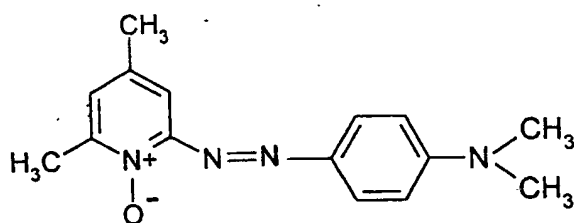
55



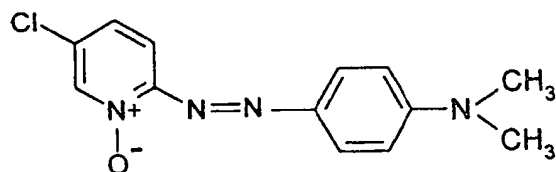
(IV)<sub>13</sub>



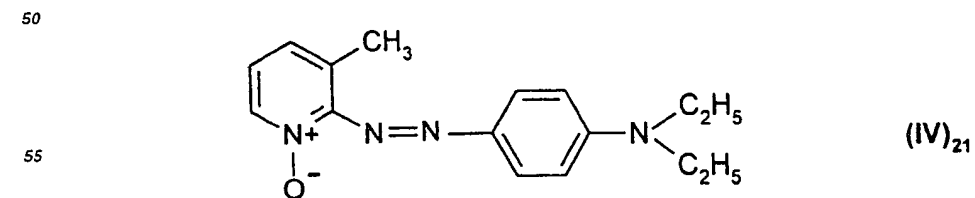
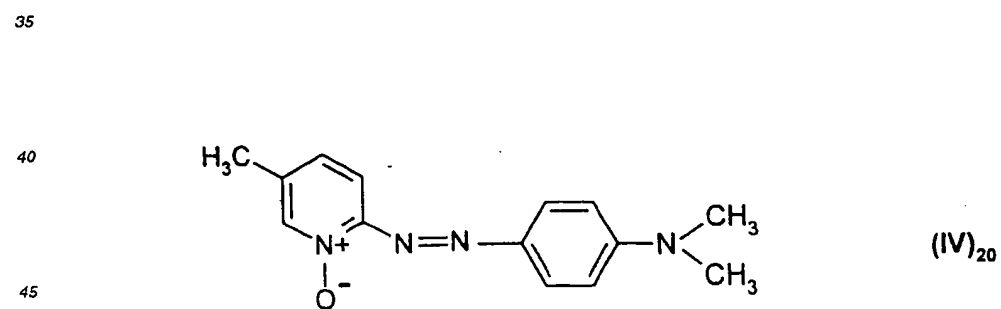
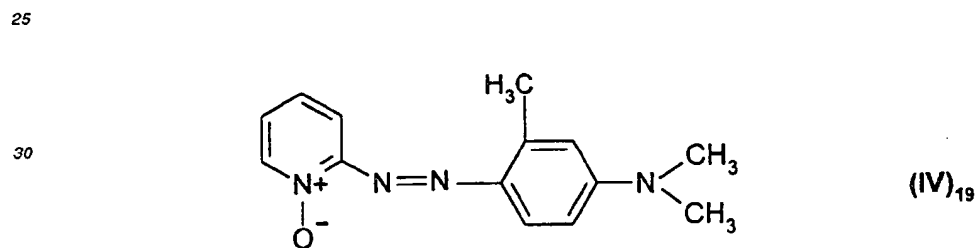
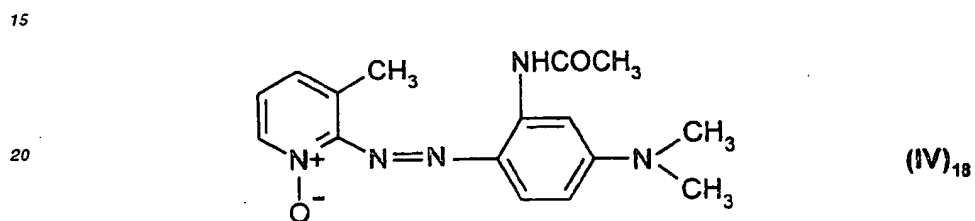
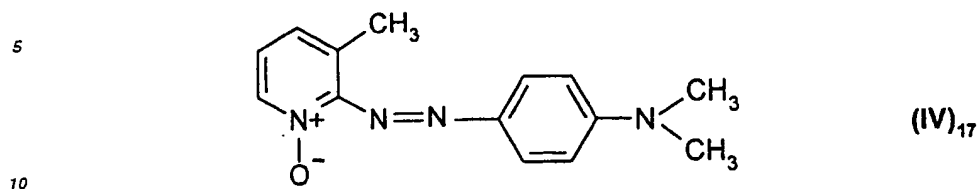
(IV)<sub>14</sub>

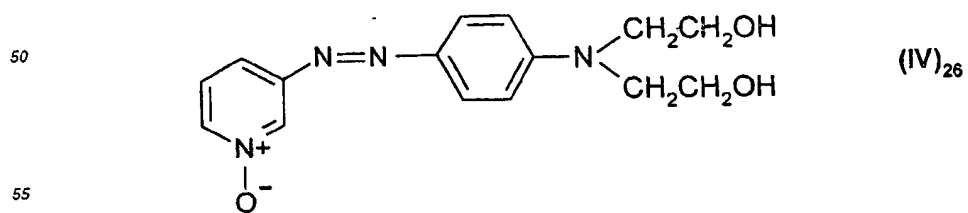
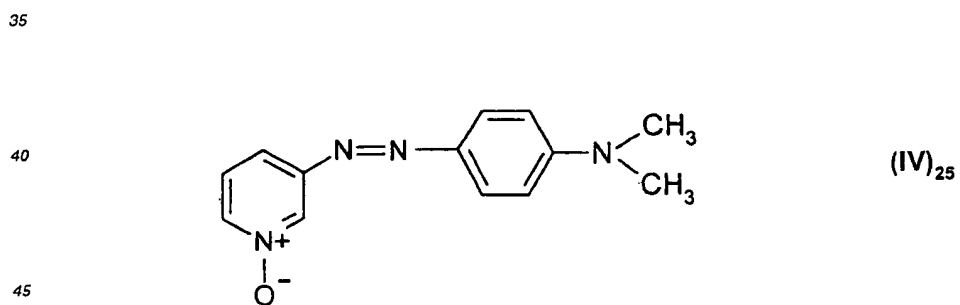
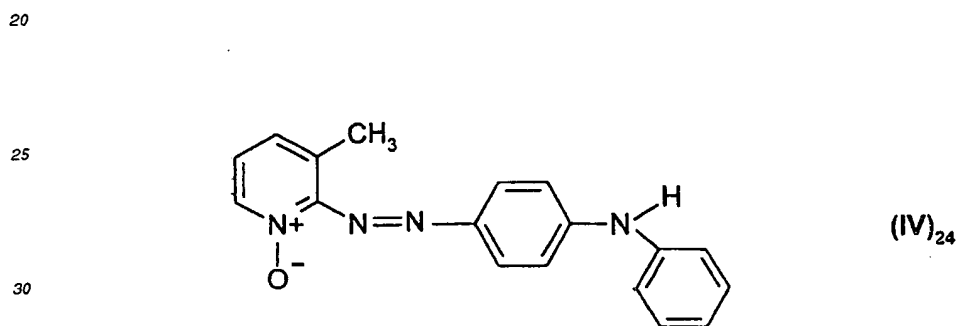
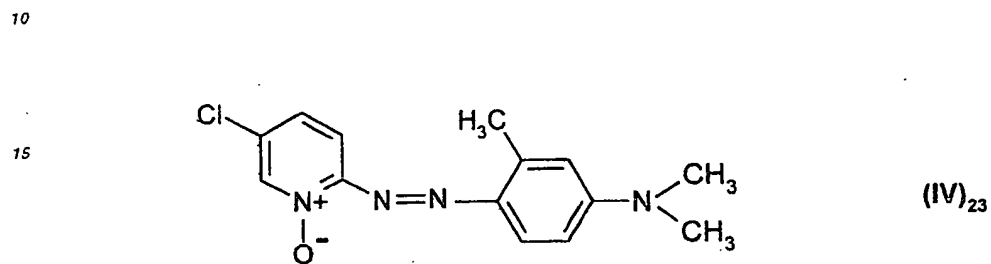
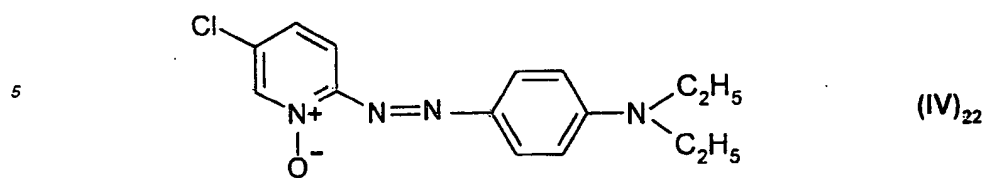


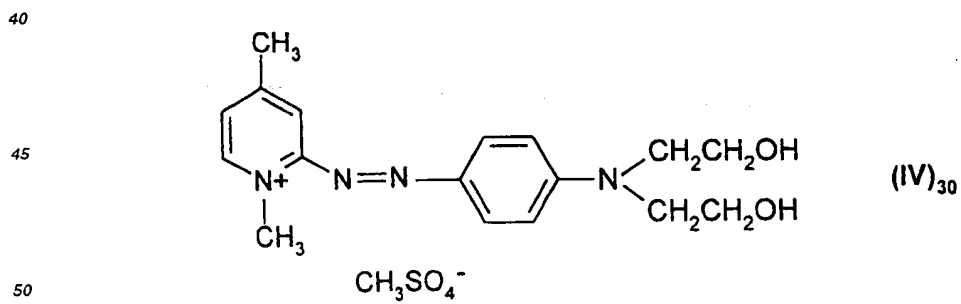
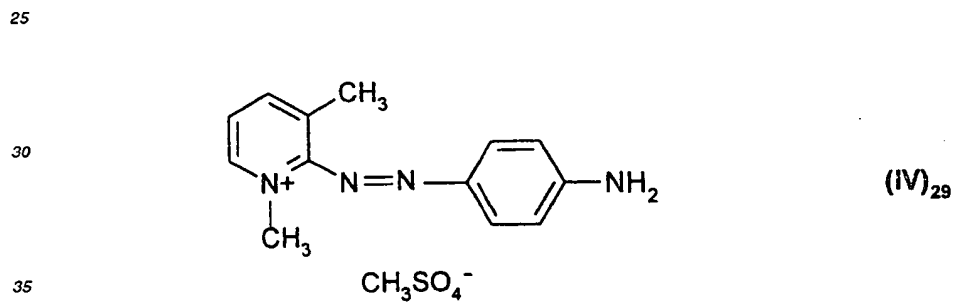
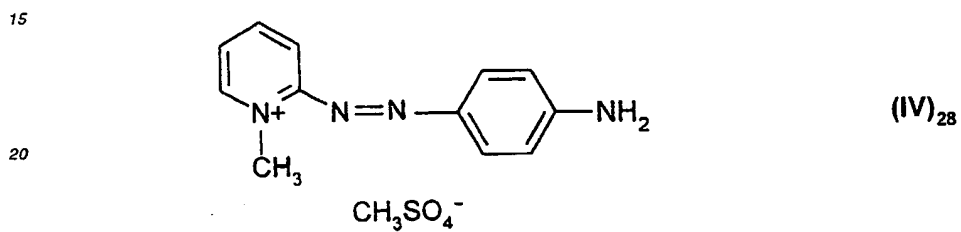
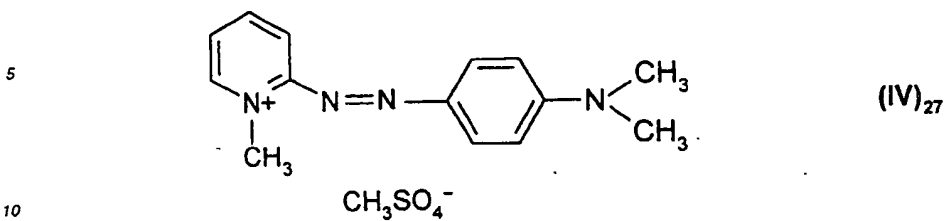
(IV)<sub>15</sub>



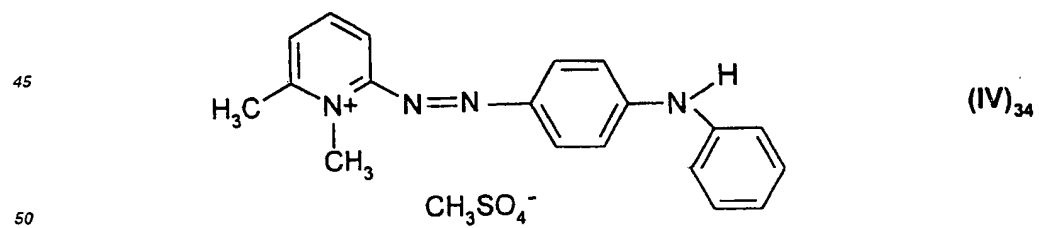
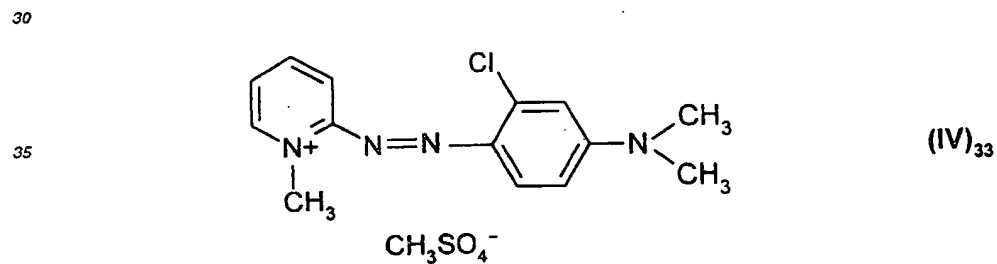
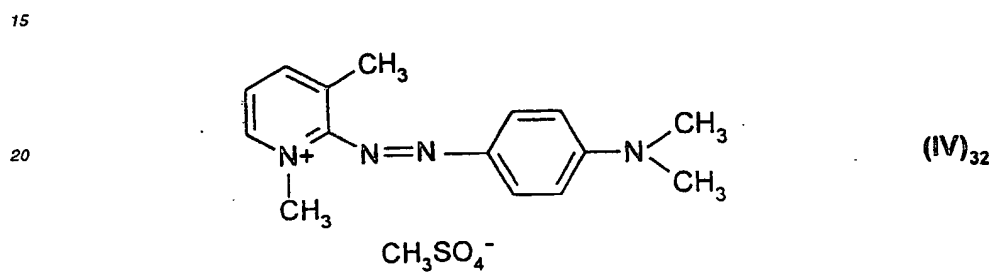
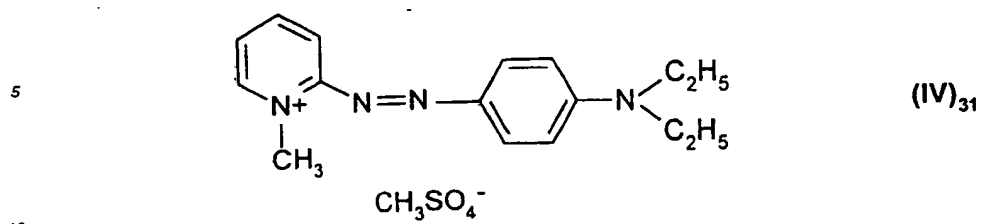
(IV)<sub>16</sub>



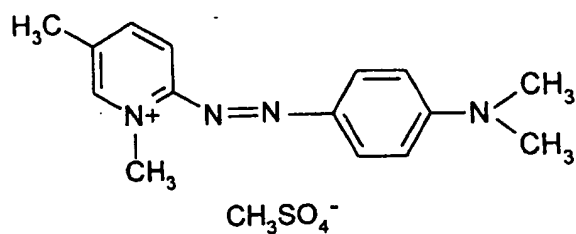




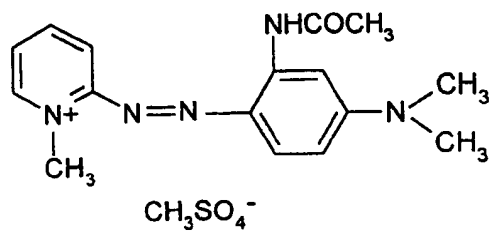
55



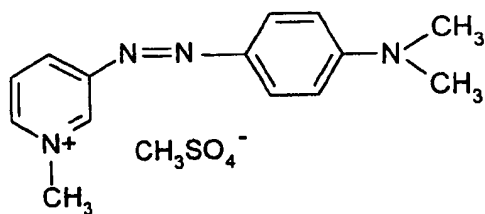




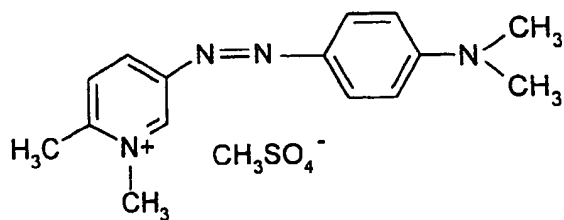
(IV)<sub>35</sub>



(IV)<sub>36</sub>



(IV)<sub>37</sub>



(IV)<sub>38</sub>

5

10

15

20

25

30

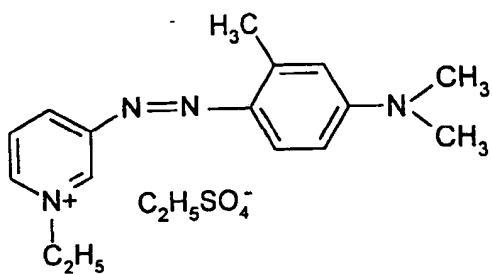
35

40

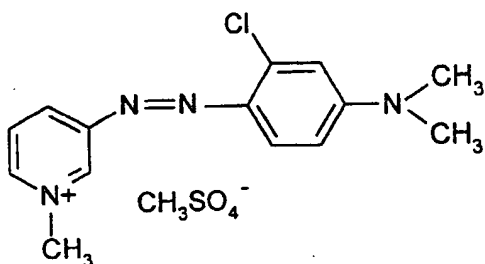
45

50

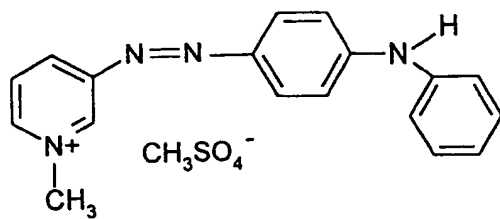
55



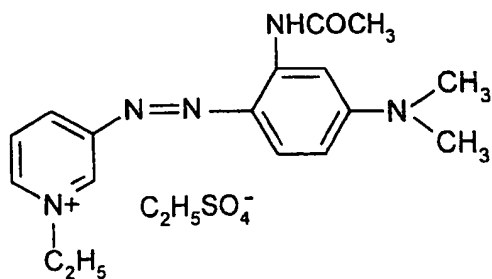
(IV)<sub>39</sub>



(IV)<sub>40</sub>



(IV)<sub>41</sub>



(IV)<sub>42</sub>

5

10

15

20

25

30

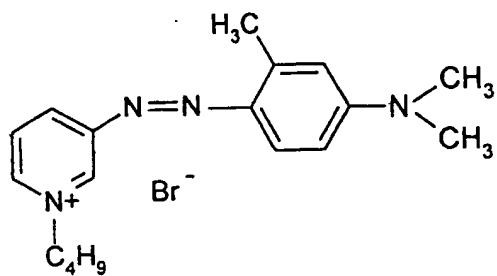
35

40

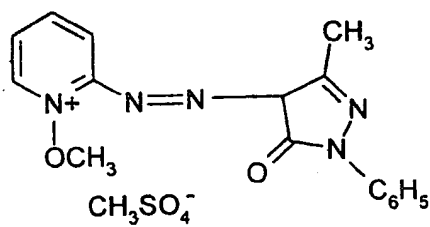
45

50

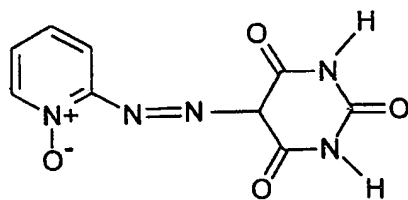
55



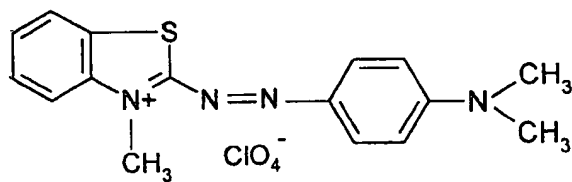
(IV)<sub>43</sub>



(IV)<sub>44</sub>



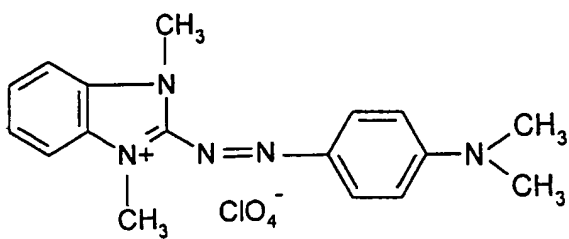
(IV)<sub>45</sub>



(IV)<sub>46</sub>

5

10

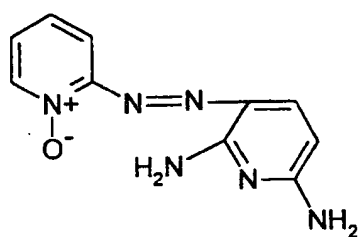


(IV)<sub>47</sub>

15

20

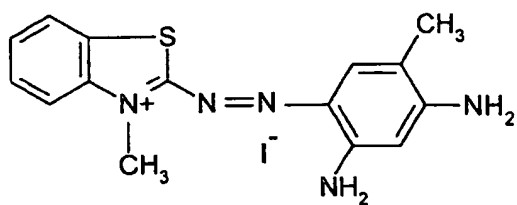
25



(IV)<sub>48</sub>

30

35

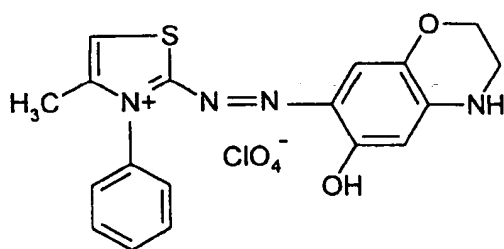


(IV)<sub>49</sub>

40

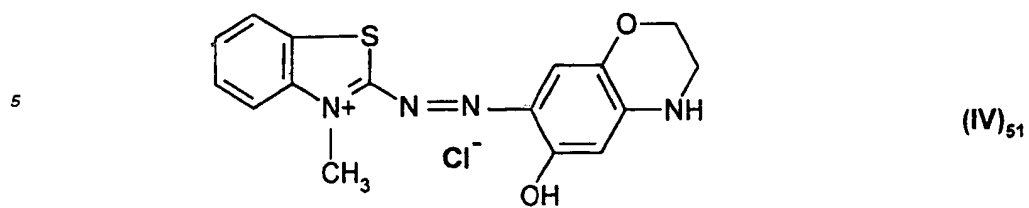
45

50

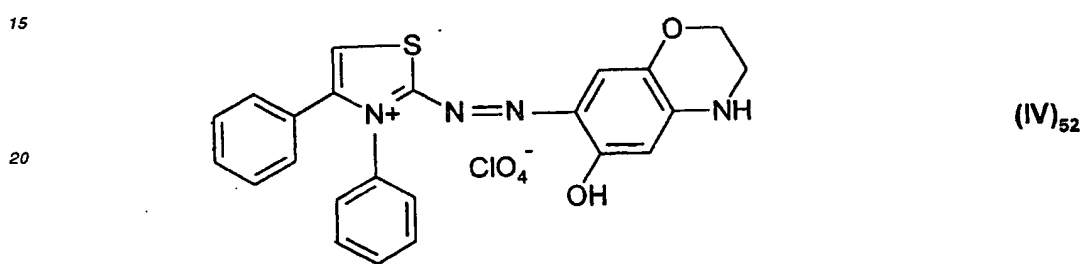


(IV)<sub>50</sub>

55

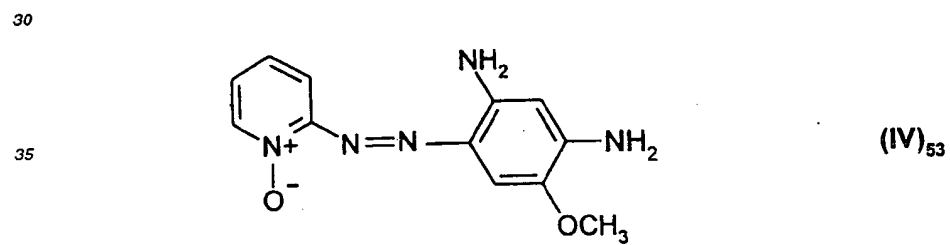


10



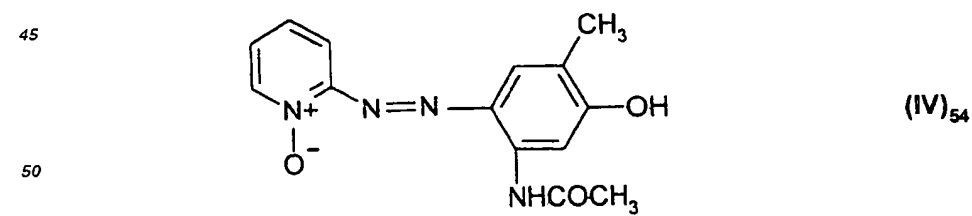
20

25



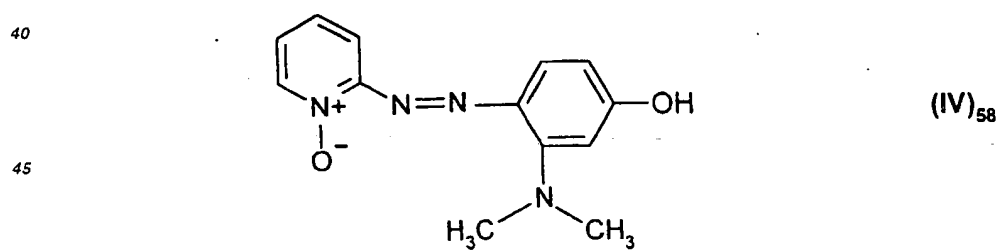
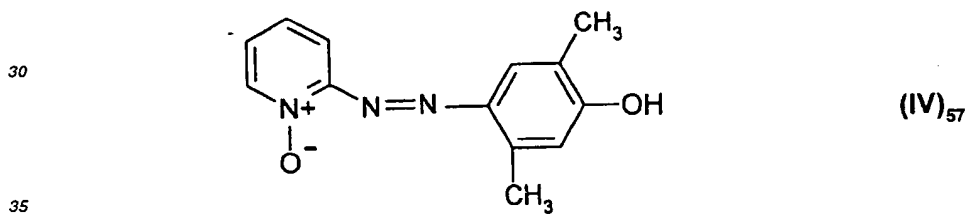
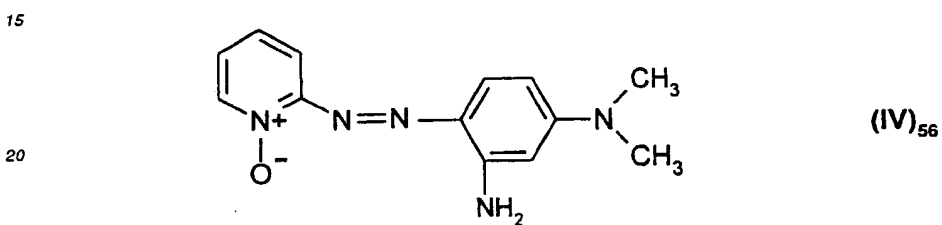
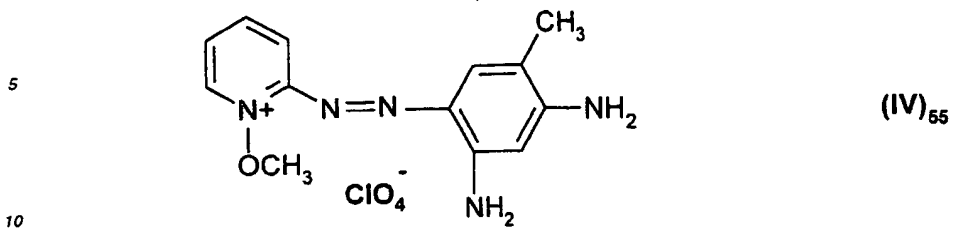
35

40



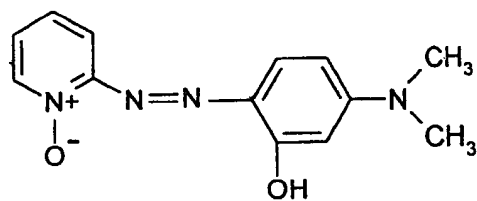
50

55



55

5

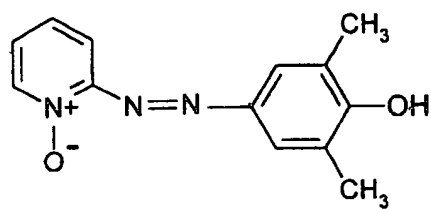


(IV)<sub>59</sub>

10

15

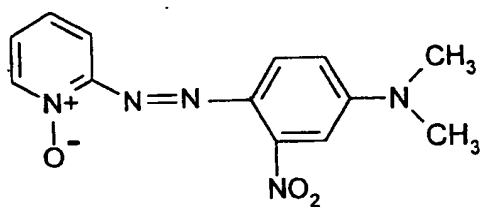
20



(IV)<sub>60</sub>

25

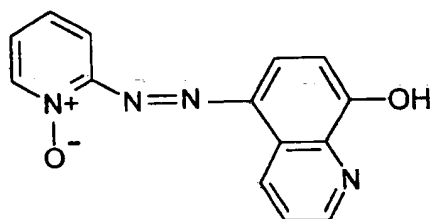
30



(IV)<sub>61</sub>

35

40

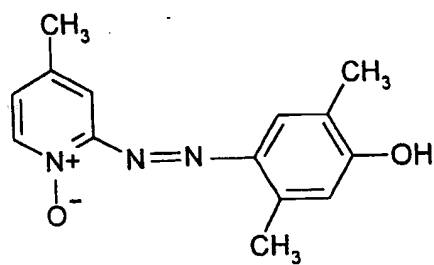
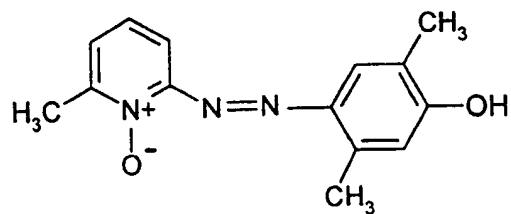
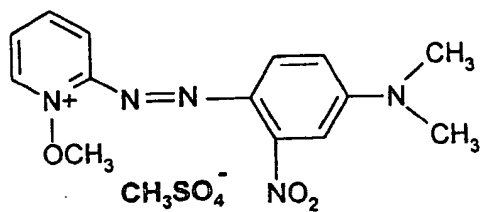
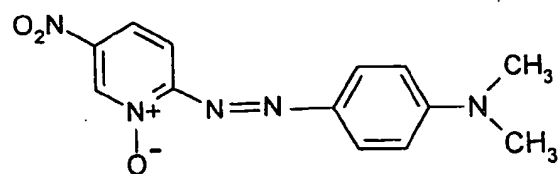


(IV)<sub>62</sub>

45

50

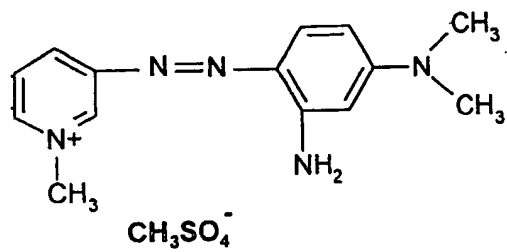
55





5

10

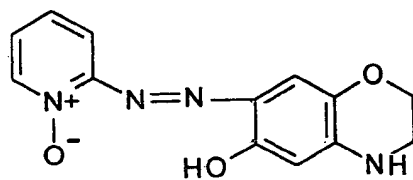


(IV)<sub>67</sub>

15

20

25

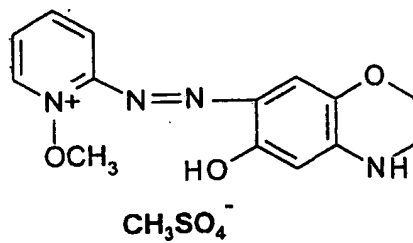


(IV)<sub>68</sub>

30

35

40



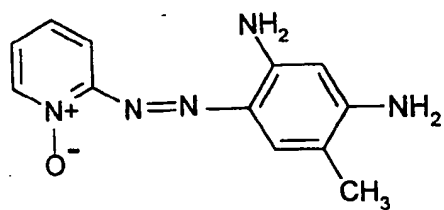
(IV)<sub>69</sub>

45

50

55

5

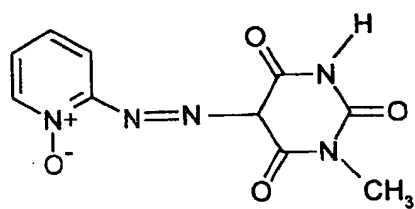


(IV)<sub>70</sub>

10

15

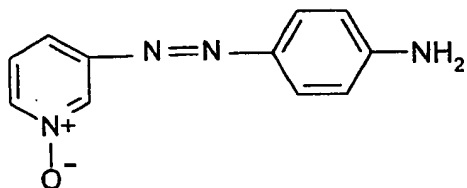
20



(IV)<sub>71</sub>

25

30

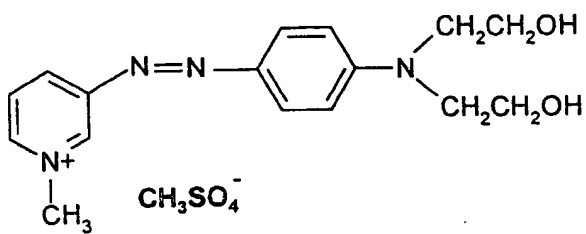


(IV)<sub>72</sub>

35

40

45



(IV)<sub>73</sub>

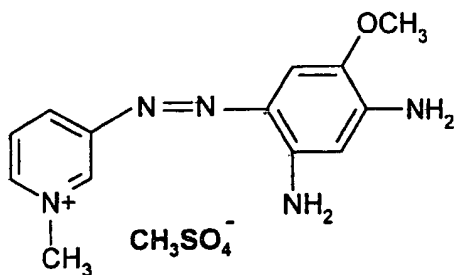
50

55

5

10

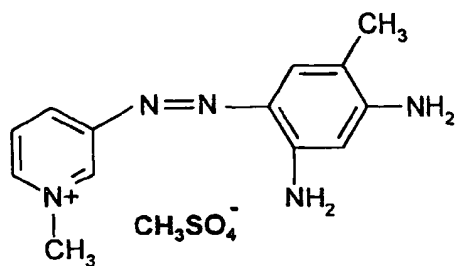
15



(IV)<sub>74</sub>

20

25

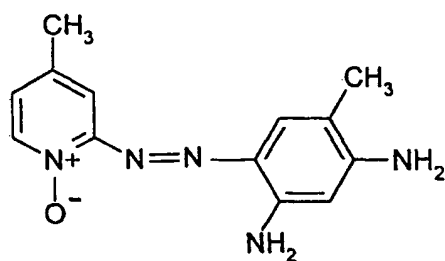


(IV)<sub>75</sub>

30

35

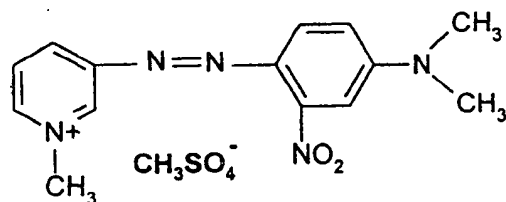
40



(IV)<sub>76</sub>

45

50



(IV)<sub>77</sub>

- 55 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III), (III') ou (IV) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition.

# EP 0 970 684 A1

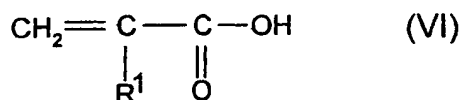
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) (III') ou (IV) représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition.
- 5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère épaississant (ii) de type amphiphile non-ionique comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse est une cellulose modifiée par des groupements comportant au moins une chaîne grasse.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une hydroxyéthylcellulose modifiée par des groupements alkyle ou aralkyle ou alkylaryle ou leurs mélanges.
- 10 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que dans les groupements alkyle, aralkyle ou alkylaryle, le radical alkyle est une chaîne en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée par le fait que l'hydroxyéthylcellulose est modifiée par des groupements comportant au moins un groupe alkyle en C<sub>16</sub>.
- 15 15. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une hydroxyéthylcellulose modifiée par des groupements comportant au moins un groupe polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol.
- 20 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une hydroxyéthylcellulose modifiée par des groupements comportant au moins un groupe polyéthylèneglycol (15) éther de nonyl phénol.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le polymère épaississant (ii) de type amphiphile non-ionique comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse est un uréthane polyéther comportant au moins un groupe alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.
- 25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que dans le polymère épaississant (ii) de type amphiphile anionique, le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique et le motif à chaîne grasse est un éther d'allyl à chaîne grasse.
- 30 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le monomère anionique insaturé éthylénique est un acide carboxylique vinylique.
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leur mélange.
- 35 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée par le fait que le motif éther d'allyl à chaîne grasse correspond au monomère de formule (V) suivante :
- 40 
$$\text{CH}_2 = \text{C R}' \text{CH}_2 \text{O B}_n \text{R} \quad (\text{V})$$
- dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, cycloalkyl, comprenant 8 à 30 atomes de carbone.
- 45 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que dans la formule (V), le radical hydrocarboné est alkyl et comprend de 10 à 24 atomes de carbone.
- 50 23. Composition selon la revendication 21 ou 22, caractérisée par le fait que dans la formule (V), R' désigne l'hydrogène, n est égal à 10 et R désigne un radical stéaryl.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est formé par polymérisation en émulsion de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyls inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (V), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant.
- 55

EP 0 970 684 A1

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un polymère réticulé comprenant 40% en poids d'acide méthacrylique, 50% en poids d'acrylate d'éthyle, 10% en poids de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10).

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que dans le polymère épaississant (ii) de type amphiphile anionique, le motif hydrophile est constitué par un acide carboxylique insaturé oléfinique et le motif à chaîne grasse est un ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

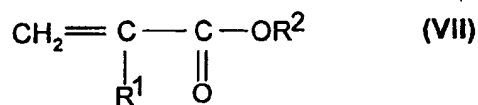
27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le motif hydrophile correspond au monomère de formule (VI) suivante :



formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou de leur mélange.

29. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le motif à chaîne grasse est un ester correspondant au monomère de formule (VII) suivante :



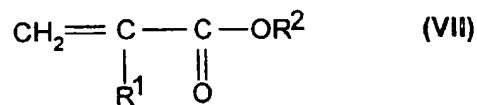
formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> désignant un radical alkyl en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que dans la formule (VII), R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>.

31. Composition selon la revendication 29 ou 30, caractérisée par le fait que dans la formule (VII), R<sup>2</sup> désigne un radical alkyl en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 31, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est réticulé.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 32, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est un polymère formé à partir d'un mélange de monomères comprenant essentiellement de l'acide acrylique, un ester de formule (VII) suivante :



dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> désignant un radical alkyl ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et, un agent réticulant.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 33, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est un polymère d'acide acrylique et de méthacrylate de lauryle.

## EP 0 970 684 A1

35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère épaississant (ii) représente de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.
- 5 36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que le polymère épaississant (ii) représentent de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 10 38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 2 et 11, et de préférence entre 5 et 10.
- 15 39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture d'oxydation et qu'elle contient une ou plusieurs bases d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
- 20 40. Composition selon la revendication 39, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
41. Composition selon la revendication 40, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 42. Composition selon l'une quelconque des revendications 39 à 41, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.
- 30 43. Composition selon la revendication 42, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
44. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 35 45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture directe éclaircissante ou la teinture d'oxydation et qu'elle renferme alors au moins un agent oxydant.
46. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 45, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
- 40 47. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 45, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.
- 45 48. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A1) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini dans les revendications précédentes et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B1) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A1) ou la composition (B1) contenant le polymère épaississant (ii) tel que défini dans les revendications précédentes.
- 50 55 49. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une

## EP 0 970 684 A1

part, une composition (A2) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini dans les revendications précédentes et, d'autre part, une composition (B2) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A2) ou la composition (B2) contenant le polymère épaississant (ii) tel que défini dans les revendications précédentes.

50. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A1) ou (A2) telle que définie à la revendication 48 ou 49 et un second compartiment renferme la composition (B1) ou (B2) telle que définie à la revendication 48 ou 49.

EP 0 970 684 A1



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 99 40 1521

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	EP 0 827 738 A (OREAL) 11 mars 1998 (1998-03-11) * revendications; exemple 1 *	1-50	A61K7/13
Y	EP 0 827 739 A (OREAL) 11 mars 1998 (1998-03-11) * revendications; exemple 1 *	1-50	
Y	FR 2 751 533 A (OREAL) 30 janvier 1998 (1998-01-30) * page 5, ligne 7 - page 6, ligne 24; revendications; exemple 1 *	1-50	
Y	FR 2 282 860 A (OREAL) 26 mars 1976 (1976-03-26) * le document en entier *	1-50	
D,Y	FR 2 140 205 A (OREAL) 12 janvier 1973 (1973-01-12) * le document en entier *	1-50	
D,Y	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ; MOECKLI PETER (CH)) 19 janvier 1995 (1995-01-19) * exemples *	1-50	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) A61K
D,Y	WO 95 15144 A (CIBA GEIGY AG ; MOECKLI PETER (CH)) 8 juin 1995 (1995-06-08) * revendications; exemples 1-35 *	1-50	
D,Y	FR 2 189 006 A (OREAL) 25 janvier 1974 (1974-01-25) * exemples *	1-50	
Y	EP 0 850 638 A (OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * le document en entier *	1-50	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 octobre 1999	Examineur Veronese, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1502 03 82 (P4/C02)



EP 0 970 684 A1



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 99 40 1521

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	EP 0 850 637 A (OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * le document en entier *	1-50	
D,Y	FR 2 285 851 A (OREAL) 23 avril 1976 (1976-04-23) * le document en entier *	1-50	
P,Y	WO 99 20234 A (AUDOUSSET MARIE PASCALE ;LANG GERARD (FR); OREAL (FR)) 29 avril 1999 (1999-04-29) * le document en entier *	1-50	
P,Y	WO 99 20235 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR)) 29 avril 1999 (1999-04-29) * le document en entier *	1-50	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 octobre 1999	Examineur Veronese, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1521

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0827738 A	11-03-1998	FR 2753094 A	13-03-1998
		AU 688245 A	05-03-1998
		BR 9702834 A	29-12-1998
		CA 2214022 A	06-03-1998
		CN 1181926 A	20-05-1998
		HU 9701481 A	28-08-1998
		JP 10101539 A	21-04-1998
		PL 321948 A	16-03-1998
EP 0827739 A	11-03-1998	FR 2753093 A	13-03-1998
		AT 182779 T	15-08-1999
		AU 688246 A	05-03-1998
		BR 9702829 A	29-12-1998
		CA 2214021 A	06-03-1998
		DE 69700376 D	09-09-1999
		HU 9701480 A	28-08-1998
		JP 10101538 A	21-04-1998
FR 2751533 A	30-01-1998	PL 321949 A	16-03-1998
		AU 709371 B	26-08-1999
		AU 3626197 A	10-02-1998
		CA 2230717 A	29-01-1998
		EP 0861065 A	02-09-1998
		WO 9803150 A	29-01-1998
		JP 11500460 T	12-01-1999
		PL 327858 A	04-01-1999
FR 2282860 A	26-03-1976	LU 70835 A	19-08-1976
		BE 832887 A	01-03-1976
		CA 1051875 A	03-04-1979
		CH 581997 A	30-11-1976
		DE 2538363 A	13-05-1976
		GB 1491930 A	16-11-1977
		IT 1050599 B	20-03-1981
		US 3985499 A	12-10-1976
		US 4151162 A	24-04-1979
FR 2140205 A	12-01-1973	BE 784359 A	04-12-1972
		CA 1021324 A	22-11-1977
		CA 1020463 A	08-11-1977
		CH 560539 A	15-04-1975
		DE 2227214 A	14-12-1972
		GB 1360562 A	17-07-1974
		IT 982408 B	21-10-1974
		LU 63287 A	22-01-1973
		US 3869454 A	04-03-1975

EPO FORM P0400

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 1521

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2140205 A		US 3985499 A	12-10-1976
		US 4151162 A	24-04-1979
		LU 64565 A	16-07-1973
WO 9501772 A	19-01-1995	AU 687849 B	05-03-1998
		AU 7344894 A	06-02-1995
		CA 2142091 A	19-01-1995
		CN 1111444 A	08-11-1995
		EP 0658095 A	21-06-1995
		JP 8501322 T	13-02-1996
		MX 9405076 A	31-01-1995
		US 5733343 A	31-03-1998
WO 9515144 A	08-06-1995	AU 671394 B	22-08-1996
		AU 8144794 A	19-06-1995
		BR 9405984 A	06-02-1996
		CA 2153332 A	08-06-1995
		CN 1117265 A	21-02-1996
		EP 0681464 A	15-11-1995
		JP 8507545 T	13-08-1996
		US 5888252 A	30-03-1999
		ZA 9409469 A	30-05-1995
FR 2189006 A	25-01-1974	LU 65539 A	21-12-1973
		BE 801052 A	18-12-1973
		CA 1020869 A	15-11-1977
		CA 1054148 A	08-05-1979
		CH 589698 A	15-07-1977
		CH 578870 A	31-08-1976
		DE 2331009 A	17-01-1974
		GB 1397500 A	11-06-1975
		IT 1048425 B	20-11-1980
		US 3955918 A	11-05-1976
		US 4153065 A	08-05-1979
EP 0850638 A	01-07-1998	FR 2757388 A	26-06-1998
		AT 183917 T	15-09-1999
		AU 693751 A	02-07-1998
		BR 9706323 A	04-05-1999
		CA 2222852 A	23-06-1998
		CZ 9704076 A	15-07-1998
		HU 9702527 A	28-01-1999
		JP 10182379 A	07-07-1998
		PL 323986 A	06-07-1998
EP 0850637 A	01-07-1998	FR 2757384 A	26-06-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

EP 0 970 684 A1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 40 1521

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0850637 A		AT 180664 T	15-06-1999
		AU 705812 B	03-06-1999
		AU 4763297 A	25-06-1998
		BR 9706327 A	04-05-1999
		CA 2222851 A	23-06-1998
		CN 1192356 A	09-09-1998
		CZ 9704079 A	15-07-1998
		DE 69700252 D	08-07-1999
		DE 69700252 T	23-09-1999
		HU 9702528 A	28-01-1999
		JP 10218746 A	18-08-1998
		PL 323984 A	06-07-1998
FR 2285851 A	23-04-1976	LU 71015 A	19-08-1976
		BE 833864 A	26-03-1976
		CA 1051876 A	03-04-1979
		CH 614120 A	15-11-1979
		DE 2543100 A	15-04-1976
		GB 1497095 A	05-01-1978
		IT 1047201 B	10-09-1980
		US 4025301 A	24-05-1977
WO 9920234 A	29-04-1999	AU 9447398 A	10-05-1999
WO 9920235 A	29-04-1999	AU 9447498 A	10-05-1999
		NO 993053 A	20-08-1999

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82